PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 11. 1. Juni 1918. Redaktionsschluß für No. 13 am 29. Mai 1918. 19. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

P. Niggli, Die Bestimmung der Kristallstruktur komplizierter Verbindungen. S. 225.

A. Korn, Mechanische Theorien des elektromagnetischen Feldes. VIII. S. 234.

Zusammenfassende Bearbeitungen:

W. Voigt, Die Resultate der geometrischen Strukturtheorien und die Ergebnisse der Analyse durch Röntgenstrahlen. I. Teil. S. 237.

Besprechungen:

W. Trendelenburg, Stereoskopische Raummessung an Röntgenaufnahmen. S. 247.

W. A. Roth, Physikalisch-chemische Übungen. S. 248.

Tagesereignisse. S. 248.

Vorlesungsverzeichnis f. das Sommersemester 1918. S. 248.

Personalien. S. 248.

Gesuche. S. 248.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Bestimmung der Kristallstruktur komplizierter Verbindungen.

Von Paul Niggli.

Die allgemein geometrischen Eigenschaften der regelmäßigen Punktsysteme lassen sich nach den von Schoenflies[1]) gemachten Angaben vollkommen bestimmen. Gewöhnlich wird bei der Erforschung der Kristallstrukturen als Hilfsmittel darauf zu wenig Rücksicht genommen. Es liegt das an der fehlenden Übersicht über die Eigenschaften der 230 Raumgruppen. In einem unter der Presse befindlichen Buch soll diesem Mangel abgeholfen werden. An Hand von Bestimmungstabellen wird die Möglichkeit geschaffen, das Raumsystem (die Raumgruppe) irgendeines komplizierten Kristalles sofort eindeutig zu bestimmen.

Sobald nämlich Massenteilchen in allgemeinster Lage (mit mehr als zwei Freiheitsgraden) auftreten, deren Beugungsvermögen nicht verschwindend klein ist oder zufällig in der 1. Ordnung kompensiert wird, ist sowohl nach dem Braggschen Verfahren als auch aus Laue-Photogrammen das Raumsystem einer gegebenen Symmetrieklasse ohne weiteres eruierbar. Die Einschränkung bedeutet, daß eine derartige Bestimmung naturgemäß nur dann eindeutig sein kann, wenn auch das Punktsystem eindeutig nur einem Raumsystem zuzuordnen ist, also die Symmetrieeigenschaften eventuell vorhandener Massenteilchen in ausgezeichneter Lage bereits in anderen Massenverteilungen ihren Ausdruck finden[2]). Sind einmal das Raumsystem und die Zahl der Moleküle im Elementarparallelepiped bekannt, so lassen sich die Gleichungen der Ebenenserien und ihrer Belastungen aufstellen und aus den Intensitätsmessungen die Koordinaten der einzelnen Punkte direkt bestimmen.

1. Das Braggsche Verfahren.

Die den Spektren 1. Ordnung entsprechenden Abstände mögen als Röntgenperioden bezeichnet werden. Die Bestimmung des Raumsystems eines Kristalles, dessen Symmetrieklasse man kennt, wird nun dadurch ermöglicht, daß jeder Raumgruppe individuelle Verhältnisse der Röntgenperioden zukommen. Ein Beispiel soll dies veranschaulichen:

Die Raumsysteme $\mathfrak{B}_h^{25}\ \mathfrak{B}_h^{26}\ \mathfrak{B}_h^{27}\ \mathfrak{B}_h^{28}$ besitzen die Symmetrie der rhombisch-holoedrischen Klasse und unterscheiden sich dadurch von allen übrigen Raumsystemen dieser Klasse, daß sie einem innenzentrierten Elementarparallelepiped zugeordnet sind. Die primitiven Translationen in Richtung der kristallographischen Achsen bezeichnen wir mit a, b, c und nennen das aus a, b, c gebildete Parallelepiped elementar. Zunächst sei angenommen, daß das Verhältnis $a:b:c$ dem von den Kristallographen benutzten Achsenverhältnis gleich ist.

Den Raumsystemen $\mathfrak{B}_h^{25}\ \mathfrak{B}_h^{26}\ \mathfrak{B}_h^{27}\ \mathfrak{B}_h^{28}$ ist nun gemeinsam, daß die Röntgenperioden senkrecht zu (100), (010), (001) bzw. $\frac{a}{2}, \frac{b}{2}, \frac{c}{2}$ sind und daß alle Röntgenperioden senkrecht zu Pyramidenflächen mit der Summe $(h+k+l)=$ eine ungerade Zahl ebenfalls der Hälfte der aus den Elementarabständen berechneten Größe entsprechen. Für Pyramidenflächen mit $(h+k+l)=$ eine gerade Zahl sind die Röntgenperioden den Elementarperioden gleich. Keine anderen Raumsysteme der rhombisch-holoedrischen Klasse besitzen derartige Beziehungen. Man bestimme somit von einem rhombisch-holoedrischen Kristall zunächst die Röntgenperioden (Abstände, die der 1. Ordnung der Spektren entsprechen) für (100) (010) (001) und zwei Pyramidenflächen wie (111)

[1]) A. Schoenflies, Kristallsysteme und Kristallstruktur. Leipzig 1891.

[2]) Außerdem gibt es einige wenige, meist paarweise zusammengehörige Raumsysteme, die sich in den Röntgenperioden nicht voneinander unterscheiden.

und (211) mit ungerader und gerader Indizessumme. Führt die Berechnung der Abstände 1. Ordnung für (211) auf ein Parallelepiped mit doppelt so großen Perioden als aus den von (100) (010) (001) und (111) berechnet wurde, so muß ein Raumsystem $\mathfrak{B}_h^{25}$—$\mathfrak{B}_h^{28}$ vorliegen. Die Raumsysteme $\mathfrak{B}_h^{25}$ $\mathfrak{B}_h^{26}$ $\mathfrak{B}_h^{27}$ $\mathfrak{B}_h^{28}$ unterscheiden sich nun weiterhin hinsichtlich der bei den Prismen auftretenden Verhältnisse der Röntgenperioden voneinander. (Einfluß von Gleitspiegelebenen.)

Es sind drei Prismenzonen $(hk0)$ $(h0l)$ $(0kl)$ vorhanden. Der aus a, b, c (den Elementarperioden) berechnete Abstand zweier identischer Prismenflächen sei d. $(d_{hk0}, d_{h0l}, d_{0kl})$.

In $\mathfrak{B}_h^{25}$ zeigen die Prismen aller drei Zonen mit der Summe der Indizes = eine ungerade Zahl $\frac{d}{2}$ als Röntgenperiode (wobei d natürlich von den Indizes der Flächen abhängig ist).

In $\mathfrak{B}_h^{28}$ gilt dies für zwei Prismenzonen, während in der dritten Zone überhaupt alle Flächen $\frac{d}{2}$ als Röntgenperiode besitzen.

In $\mathfrak{B}_h^{26}$ haben alle Flächen zweier Prismenzonen $\frac{d}{2}$ als Röntgenperiode, hingegen nur diejenigen mit ungerader Indizessumme in der dritten Zone.

In $\mathfrak{B}_h^{27}$ schließlich besitzen die Prismenflächen aller drei Zonen, ohne Rücksicht auf die Indizes, $\frac{d}{2}$ als Röntgenperiode.

Durch die Untersuchung der Spektralabstände 1. Ordnung von sechs Prismenflächen ist somit die Unterscheidung zwischen $\mathfrak{B}_h^{27}$—$\mathfrak{B}_h^{28}$ möglich.

Was hier an einem Beispiel gezeigt wurde, gilt ähnlich für alle Raumsysteme; die nötigen Bestimmungstabellen werden in Kürze der Benutzung dargeboten werden[1]). Es ist nun nur noch der Fall zu berücksichtigen, daß das Elementarperiodenverhältnis nicht dem kristallographischen entspricht; dann wird man für alle Flächen, die derjenigen Achse nicht parallel gehen, welche geändert werden muß, zu Unstimmigkeiten kommen, die sich bei Änderung dieses Verhältnisses beheben.

Kennt man nun das Raumsystem und die absoluten Größen der Elementarperioden, so läßt sich die Zahl der Atome pro Elementarparallelepiped berechnen. Anderseits besitzen die Raumsysteme Punktlagen verschiedener Zähligkeit pro Elementarparallelepiped. Die niedrigzähligen sind mit entsprechenden Symmetrieeigenschaften behaftet, ihnen ist auch nur eine beschränkte Zahl von Freiheitsgraden eigen. Wenden wir für die Symmetriebedingungen die Schönfliessche Nomenklatur an, so erhalten wir beispielsweise für $\mathfrak{B}_h^{25}$—$\mathfrak{B}_h^{28}$ folgende kleine Tabelle.

Tabelle I.

Raumgruppe	Zähligkeiten und Symmetriebedingungen von Punktlagen ohne Freiheitsgrad (Die Buchstabenindizes sind durchweg unten rechts hingeschrieben worden.)	Zähligkeiten und Symmetriebedingungen von Punktlagen mit einem Freiheitsgrad	Zähligkeit und Symmetriebedingung von Punktlagen mit zwei Freiheitsgraden	Zähligkeit der allgemeinsten Lage ohne Symmetriebedingung
$\mathfrak{B}_h^{25}$	$2 = V_h$; $2 = V_h$; $2 = V_h$; $2 = V_h$; $8 = C_i$	$4 = C_{2v}$	$8 = C_s$	16
$\mathfrak{B}_h^{26}$	$4 = V$; $4 = V$; $4 = C_{2h}$; $4 = C_{2h}$; $8 = C_i$	$8 = C_s$	$8 = C_s$	16
$\mathfrak{B}_h^{27}$	$4 = C_{2h}$; $4 = C_{2h}$; $4 = C_{2h}$; $4 = C_{2h}$	$4 = C_{2v}$; $8 = C_s$	$8 = C_s$	16
$\mathfrak{B}_h^{28}$	$8 = C_i$; $8 = C_i$	$8 = C_s$	—	16

Das Raumsystem $\mathfrak{B}_h^{28}$ besitzt somit beispielsweise viererlei vierzählige Punktarten in genau bestimmter Lage, da wo die Symmetrieelemente der Kombination C_{2h} zusammenstoßen, ferner eine vierzählige Lage mit einem Freiheitsgrad auf der Schnittlinie zweier Spiegelebenen (C_{2v}). Außerdem zwei achtzählige Lagen, die an Drehungsachsen oder Spiegelebenen gebunden sind, währenddem die allgemeinste Lage im Elementarparallelepiped 16zählig ist.

Kennen wir nun, nachdem das Raumsystem bestimmt wurde, die Zahl der Atome pro Elementarparallelepiped und sind gewisse Schlußfolgerungen über innerkonstitutionelle chemische Zusammensetzung zulässig, so wird es im allgemeinen nicht schwer halten die Atomschwerpunktslagen auf die einzelnen Punktarten zu verteilen.

Es sei beispielsweise das Raumsystem $\mathfrak{B}_h^{25}$ gefunden worden. Auf das Elementarparallel-

1) In einem Buche: „Geometrische Kristallographie des Diskontinuums", das im Verlage von Gebrüder Borntträger, Berlin erscheinen wird.

epiped kommen zwei Moleküle einer Verbindung AB_8, also 2 A-Atome und 16 B-Atome. Es sei kein Grund vorhanden anzunehmen, daß es zweierlei Sorten von B-Atomen gebe, dann müssen A einer zweizähligen Punktlage, B einer 16zähligen Punktlage angehören.

Von B sind nun die drei Koordinaten x, y, z eines Punktes zu bestimmen. x, y, z beziehen sich auf die Koordinatenachsen a, b, c mit den Größen a, b, c als Einzelmaßstäbe und dem Nullpunkt in einer zweizähligen Punktlage. Sie müssen also echte Brüche sein. Kennen wir die Koordinaten eines der 16 zusammengehörigen Punkte, so sind auch die Koordinaten der übrigen 15 gegeben, da jedes Raumsystem ein individuelles und bekanntes Koordinatensystem zusammengehöriger Punkte besitzt. Es lautet beispielsweise für $\mathfrak{R}_h^5$ bei der angenommenen Nullage:

$$\left[\left[x\,y\,z\right]\right]\ \left[\left[x\,\bar{y}\ \right]\right]\ \left[\left[\bar{x}\,y\,\bar{z}\right]\right]\ \left[\left[x\,\bar{y}\ \bar{z}\right]\right]\ \left[\left[\bar{x}\ y\,\bar{z}\right]\right]$$

$$\left[\left[x\,y\,\bar{z}\right]\right]\ \left[\left[x\,\bar{y}\,z\right]\right]\ \left[\left[\bar{x}\,y\,z\right]\right]$$

$$\left[\left[x+\tfrac{1}{2},\ y+\tfrac{1}{2},\ z+\tfrac{1}{2}\right]\right]\ \left[\left[\bar{x}+\tfrac{1}{2},\ \bar{y}+\tfrac{1}{2},\ z+\tfrac{1}{2}\right]\right]$$

$$\left[\left[\bar{x}+\tfrac{1}{2},\ y+\tfrac{1}{2},\ \bar{z}+\tfrac{1}{2}\right]\right]\ \left[\left[x+\tfrac{1}{2},\ \bar{y}+\tfrac{1}{2},\ \bar{z}+\tfrac{1}{2}\right]\right]$$

$$\left[\left[\bar{x}+\tfrac{1}{2},\ \bar{y}+\tfrac{1}{2},\ \bar{z}+\tfrac{1}{2}\right]\right]\ \left[\left[x+\tfrac{1}{2},\ y+\tfrac{1}{2},\ \bar{z}+\tfrac{1}{2}\right]\right]$$

$$\left[\left[x+\tfrac{1}{2},\ \bar{y}+\tfrac{1}{2},\ z+\tfrac{1}{2}\right]\right]\ \left[\left[\bar{x}+\tfrac{1}{2},\ y+\tfrac{1}{2},\ z+\tfrac{1}{2}\right]\right]$$

Daraus sind nun sofort die Gleichungen für die Ebenenserien und ihre Belastungen parallel irgendeiner Fläche bestimmbar.

Die Größe $d = xh + yk + zl$ gibt nämlich den Abstand der Ebene (hkl), welche den Punkt $(x\,y\,z)$ enthält, vom Nullpunkt an, sofern die Elementarperiode dieser Ebenenparallelschar gleich 1 gesetzt wird. Für bestimmte (hkl) und noch beliebige x, y, z-Werte ist nun nachzuprüfen, ob einzelne von den durch die 16 gleichwertigen Punkte gelegten Ebenen zusammenfallen. Es hängt dies von den Symmetrieeigenschaften und Translationsgrößen ab und ist auch von vornherein angebbar.

Für (100) findet man in $\mathfrak{R}_h^{15}$ bei beliebigem xyz z. B. die folgenden d-Werte:

$$x,\ \bar{x},\ \bar{x},\ x,\ \bar{x},\ x,\ x,\ \bar{x};\ x+\tfrac{1}{2},\ \bar{x}+\tfrac{1}{2},\ \bar{x}+\tfrac{1}{2},$$

$$x+\tfrac{1}{2},\ \bar{x}+\tfrac{1}{2},\ x+\tfrac{1}{2},\ x+\tfrac{1}{2},\ \bar{x}+\tfrac{1}{2},$$

das bedeutet, daß die Elementarperiode nur von vier Ebenen mit einer Belastung von je vier Atomen unterteilt wird. Die Abstände vom Nullpunkt sind $x,\ x,\ x+\frac{1}{2},\ x+\frac{1}{2}$. Da zu jeder Ebene im um die Hälfte der Elementarperiode vergrößerten Abstand eine gleichbelastete Massenebene gehört, ist die Röntgenperiode, wie bereits berücksichtigt, die Hälfte der Elementarperiode. Es finden sich in einer Röntgenperiode daher in Abständen $2x$ und $-2x$ vom Nullpunkt Massenebenen mit einer Belastung von je vier B-Atomen.

Den A-Atomen kommen die Koordinaten $\left[\left[0\,0\,0\right]\right]$ und $\left[\left[\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\right]\right]$ zu. Jede Ebene (100) mit $d = 0$ und $d = \frac{1}{2}$ besitzt pro Elementarparallelogramm 1 A-Atom. Für den angenommenen Fall würde daher die Amplitude n^{ten} Ordnung für (100) gegeben sein durch

$$A_n = A + 8\,B\cos n\,4\pi x\,,$$

wo A und B die Atomgewichte oder Atomnummern bedeuten. Die Verhältnisse der Amplituden verschiedener Ordnung für ein und dieselbe Ebene erhält man aus den Intensitätsmessungen der diesbezüglichen Spektren, und zwar ist nach den L. Vegardschen Annahmen:

$$\frac{A_{n_1}}{A_{n_2}} = \frac{n_1\sqrt{I_1}}{n_2\sqrt{I_2}}.$$

Im angenommenen Falle ließe sich somit durch ein einziges gemessenes Verhältnis von Intensitäten verschiedener Ordnung parallel (100) x bestimmen. In gleicher Weise werden die Spektren von (010) und (001) direkt zur Kenntnis von y und z führen.

Sind mehrere Atomarten auf Punkte allgemeinster Lage verteilt, so werden lediglich infolge Erhöhung der Zahl der Unbekannten die Gleichungen komplizierter. Um die nötige Zahl der Amplitudenverhältnisse zu bekommen, müssen dann andere als pinakoidale Ebenen untersucht werden, so daß die Unbekannten auch als Summen in den Kosinuswerten auftreten. Stets und für alle Ebenen lassen sich aber bei Kenntnis des Raumsystems solche die Koordinaten der Punkte direkt enthaltende Gleichungen für die Amplituden aufstellen.

Ein derartig komplizierter, spezieller Fall möge noch besprochen werden, um so mehr, da gleichzeitig eine kleine, aber nicht unwesentliche Korrektur eines von anderer Seite gefundenen Strukturbildes vorgenommen werden kann.

Es betrifft das die Struktur des Kalialauns,

die neuerdings von L. Vegard und H. Schjelderup bestimmt wurde[1]).

Vegard und Schjelderup fanden für die Alaune folgende Verhältnisse der den Spektren 1. Ordnung entsprechenden Abstände senkrecht zu (100), (110), (111)

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \sqrt{2} : \frac{2}{\sqrt{3}}.$$

Die Röntgenperioden für die verschiedenen kubischen Raumgruppen lauten für $d_{100} : d_{110} : d_{111}$ folgendermaßen (Tabelle II):

Tabelle II[2]).

Raumgruppe	$d_{100} : d_{110} : d_{111}$	$1 = \frac{a}{n}$	Raumgruppe	$d_{100} : d_{110} : d_{111}$	$1 = \frac{a}{n}$
$\mathfrak{T}^1$	$1 : \frac{1}{2}\sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}}$	$1 = a$	$\mathfrak{O}^1$	$1 : \frac{1}{2}\sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}}$	$1 = a$
$\mathfrak{T}^2$	$1 : \frac{1}{2}\sqrt{2} : \frac{2}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{2}$	$\mathfrak{O}^2$	$1 : \sqrt{2} : \frac{2}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{2}$
$\mathfrak{T}^3$	$1 : \sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{2}$	$\mathfrak{O}^3$	$1 : \frac{1}{2}\sqrt{2} : \frac{2}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{2}$
$\mathfrak{T}^4$	$1 : \sqrt{2} : \frac{2}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{2}$	$\mathfrak{O}^4$	$1 : \sqrt{2} : \frac{4}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{4}$
$\mathfrak{T}^5$	$1 : \sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{2}$	$\mathfrak{O}^5$	$1 : \sqrt{2} \quad \frac{1}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{2}$
$\mathfrak{T}_h^1$	$1 : \frac{1}{2}\sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}}$	$1 = a$	$\mathfrak{O}^6$, $\mathfrak{O}^7$	$1 : 2\sqrt{2} : \frac{4}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{4}$
$\mathfrak{T}_h^2$	$1 : \sqrt{2} : \frac{2}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{2}$	$\mathfrak{O}^8$	$1 : 2\sqrt{2} : \frac{2}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{4}$
$\mathfrak{T}_h^3$	$1 : \frac{1}{2}\sqrt{2} : \frac{2}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{2}$	$\mathfrak{O}_h^1$	$1 : \frac{1}{2}\sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}}$	$1 = a$
$\mathfrak{T}_h^4$	$1 : \sqrt{2} : \frac{4}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{4}$	$\mathfrak{O}_h^2$	$1 : \sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{2}$
$\mathfrak{T}_h^5$	$1 : \sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{2}$	$\mathfrak{O}_h^3$	$1 : \sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{2}$
$\mathfrak{T}_h^6$	$1 : \frac{1}{2}\sqrt{2} : \frac{2}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{2}$	$\mathfrak{O}_h^4$	$1 : \sqrt{2} : \frac{2}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{2}$
$\mathfrak{T}_h^7$	$1 : \frac{1}{2}\sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{2}$	$\mathfrak{O}_h^5$	$1 : \frac{1}{2}\sqrt{2} : \frac{2}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{2}$
$\mathfrak{T}_d^1$	$1 : \frac{1}{2}\sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}}$	$1 = a$	$\mathfrak{O}_h^6$	$1 : \frac{1}{2}\sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{2}$
$\mathfrak{T}_d^2$	$1 : \frac{1}{2}\sqrt{2} : \frac{2}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{2}$	$\mathfrak{O}_h^7$	$1 : \sqrt{2} : \frac{4}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{4}$
$\mathfrak{T}_d^3$	$1 : \sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{2}$	$\mathfrak{O}_h^8$	$1 : \sqrt{2} : \frac{2}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{4}$
$\mathfrak{T}_d^4$	$1 : \sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{2}$	$\mathfrak{O}_h^9$	$1 : \sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{2}$
$\mathfrak{T}_d^5$	$1 : \frac{1}{2}\sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{2}$	$\mathfrak{O}_h^{10}$	$1 : \sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{4}$
$\mathfrak{T}_d^6$	$1 : \sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}}$	$1 = \frac{a}{4}$			

1) L. Vegard u. H. Schjelderup, Ann. d. Phys. **54**, 146, 1918.

2) In einzelnen Klassen kommen gewisse Verhältnisse $d_{100} : d_{110} : d_{111}$ mehrfach vor. Eine Unterscheidung zwischen derartigen Raumsystemen ist meist möglich, wenn nach parallel weiteren Ebenensystemen die Spektralabstände 1. Ordnung bestimmt werden. So unterscheiden sich $\mathfrak{O}_h^3$ und $\mathfrak{O}_h^5$ dadurch voneinander, daß im ersteren Raumsystem parallel den Ebenen $(hk0)$ mit $(h+k) =$ ungerade die Röntgenperiode die Hälfte derjenigen ist, die man aus den Elementargrößen berechnet.

Die Alaune kristallisieren dyakisdodekaedrisch, müssen also Raumsystemen $\mathfrak{T}_h$ zugeordnet werden. Es gibt ein einziges Raumsystem dieser Klasse, das ein Verhältnis $d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : \sqrt{2} : \frac{2}{\sqrt{3}}$ besitzt, nämlich $\mathfrak{T}_h^2$. Es muß nach den Untersuchungen von Vegard und Schjelderup das Raumsystem der Alaune sein.

Die Tabelle III gibt über die Zähligkeiten, Freiheitsgrade und Symmetriebedingungen der in einem Elementarwürfel kubischer Raumsysteme vorhandenen Punktlagen Auskunft. (Die Symmetriebedingungen folgen in der Reihenfolge der Zähligkeiten aufeinander.)

Tabelle III.

Zähligkeiten und Symmetriebedingungen von Punktlagen im Elementarwürfel.

Raumgruppe	Zähligkeit der Punktlagen ohne Freiheitsgrad	Zähligkeit der Punktlagen mit einem Freiheitsgrad	Zähligkeit der Punktlagen mit zwei Freiheitsgraden	Zähligkeit einer allgemeinen Punktlage	Dazugehörige Symmetriebedingungen
$\mathfrak{T}^1$	1, 1; 3, 3	4; 6	—	12	T; T; V_1; V_1; C_3; C_2; C_1
$\mathfrak{T}^2$	4, 4, 4, 4	6; 24	—	48	T, T, T, T; C_3; C_2; C_1
$\mathfrak{T}^3$	2; 6	8; 12	—	24	T; V_1; C_3; C_2; C_1
$\mathfrak{T}^4$	—	4	—	12	C_3; C_1
$\mathfrak{T}^5$	—	8; 12	—	24	C_3; C_2; C_1
$\mathfrak{T}_h^1$	1, 1; 3, 3	6; 8	12	24	T_h, T_h; V_h, V_h; C_{2v}; C_3; C_2; C_1
$\mathfrak{T}_h^2$	2; 6; 4, 4	8; 12	—	24	T; V; C_{3i}, C_{3i}; C_3; C_2; C_1
$\mathfrak{T}_h^3$	4, 4; 8; 24	24; 32; 48	48	96	T_h, T_h; T; C_{2h}; C_{2v}; C_3; C_2; C_i; C_1
$\mathfrak{T}_h^4$	8, 8; 16, 16	32; 48	—	96	T, T; C_{3i}; C_{3i}; C_3; C_2; C_1
$\mathfrak{T}_h^5$	2; 6; 8	12; 16	24	48	T_h; V_h; C_{3i}; C_{3v}; C_3; C_2; C_1
$\mathfrak{T}_h^6$	4, 4	8	—	24	C_{3i}, C_{3i}; C_3; C_1
$\mathfrak{T}_h^7$	8, 8	16; 24	—	48	C_{3i}, C_{3i}; C_3; C_2; C_1
$\mathfrak{T}_d^1$	1, 1; 3, 3	4; 6; 12	12	24	T_d, T_d; V_d, V_d; C_{3v}; C_{2v}; C_2; C_s; C_1
$\mathfrak{T}_d^2$	4, 4, 4, 4	16; 24	48	96	T_d, T_d, T_d, T_d; C_{3v}; C_{2v}; C_s; C_1
$\mathfrak{T}_d^3$	2; 6; 12	8; 12; 24	24	48	T_d; V_d; S_4; C_{3v}, C_{2v}; C_2; C_s; C_1
$\mathfrak{T}_d^4$	2; 6, 6, 6	8; 12	—	24	T; V; S_4, S_4; C_3; C_2; C_1
$\mathfrak{T}_d^5$	8, 8; 24, 24	32; 48	—	96	T, T S_4, S_4; C_3; C_2; C_1
$\mathfrak{T}_d^6$	12, 12	16; 24	—	48	S_4, S_4; C_3; C_2; C_1
$\mathfrak{O}^1$	1, 1; 3, 3	6; 8; 12	—	24	O, O; D_4; D_4; C_4, C_3; C_2; C_1
$\mathfrak{O}^2$	2; 4, 4; 6, 6, 6	8; 12	—	24	T; D_3, D_3; V, V, V; C_3; C_2; C_1
$\mathfrak{O}^3$	4, 4; 8; 24	14; 32; 48	—	96	O, O; T; V; C_4; C_3; C_2; C_1
$\mathfrak{O}^4$	8, 8; 16, 16	32; 48	—	96	T, T; D_3, D_3; C_3; C_2; C_1
$\mathfrak{O}^5$	2; 6; 8; 12	12; 16; 24	—	48	O; D_4; D_2; V; C_4; C_2; C_2; C_1
$\mathfrak{O}^{6,7}$	4, 4	8; 12	—	24	D_3, D_3; C_3; C_2; C_1
$\mathfrak{O}^8$	8, 8; 12, 12	16, 24	—	48	D_3, D_3; V, V; C_3; C_2; C_1
$\mathfrak{O}_h^1$	1, 1; 3, 3	6; 8; 12	24	48	O_h, O_h; D_{4h}; D_{4h}; C_{4v}; C_{3v}; C_{2v}; C_s; C_1
$\mathfrak{O}_h^2$	2; 6; 8; 12	12; 16; 24	—	48	O; D_4; C_{3i}; S_6; C_4; C_3; C_2; C_1
$\mathfrak{O}_h^3$	2; 6, 6, 6; 8	12; 16; 24	24	48	T_h; V_h; V_d, V_d; D_3; C_{3v}; C_3; C_2; C_s; C_1
$\mathfrak{O}_h^4$	2; 4, 4; 6; 12	8; 12; 24	24	48	T_d; D_{3d}, D_{3d}; V_d; V; C_{3v}; C_{2v}; C_2; C_s; C_1
$\mathfrak{O}_h^5$	4, 4; 8; 24	24; 32; 48	96	192	O_h; O_h; T_d; V_h; C_4; C_{3v}; C_{2v} C_s; C_1
$\mathfrak{O}_h^6$	8, 8; 24, 24	48; 48; 64; 96	96	192	O; T_h; C_{4h}; V_d; C_4; C_{2v}; C_3; C_2; C_s; C_1
$\mathfrak{O}_h^7$	8, 8; 16, 16	32; 48; 96	96	192	T_d, T_d, D_{3d}, D_{3d}; C_{3v}; C_{2v}; C_2; C_s; C_1
$\mathfrak{O}_h^8$	16; 32, 32; 48	64; 96	—	192	T; C_{3i}; D_3; S_6; C_3; C_2; C_1
$\mathfrak{O}_h^9$	2; 6; 8; 12	12; 16; 24; 48	48	96	O_h; D_{4h}; D_{3d}; V_d; C_{4v}; C_{3v}; C_{2v}; C_2; C_s; C_1
$\mathfrak{O}_h^{10}$	16, 16; 24, 24	32; 48	—	96	C_{3i}; D_3; V; S_6; C_3; C_2; C_1

In einem Elementarwürfel des Alauns sind vier Moleküle vorhanden. Kalialaun besitzt die Formel $[Al(H_4O_2)_6](SO_4)_2K$ beziehungsweise $[K(H_4O_2)_6](SO_4)_2Al$. Im Elementarwürfel befinden sich somit 4 Al-Atome 24×2 Sauerstoffatome des Kristallwassers, 24×4 H-Atome, 8 Schwefelatome, 32 Sauerstoffatome des SO_4-Radikales, 4 K-Atome. Anderseits besitzt, wie die Tabelle II zeigt, $\mathfrak{T}_h^2$ eine 2-zählige Punktlage mit der Symmetrie T, eine 6-zählige Punktlage mit einer Symmetrie V, zweierlei 4-zählige Punktlagen mit den Symmetriebedingungen der Klasse C_{3i}. Allen diesen Punktlagen kommt kein Freiheitsgrad zu, ihre Lage ist eine vollkommen bestimmte. Einen Freiheitsgrad (d. h. beliebige Lage auf einer Drehungsachse) besitzen die 8- und 12-zähligen Punktlagen. Die ersteren liegen auf Trigyren (C_3), die letzteren auf Digyren (C_2). Alle übrigen Punkte ohne nähere Lagenbeschränkung treten im Elementarwürfel 24 mal au Daraus können wir sofort schließen, daß im Kalialaun die Lage der K- und Al-Atome durch die zweierlei vierzähligen Punkte gegeben ist und daß die 8 Schwefelatome auf den Trigyren liegen müssen. Die 32 Sauerstoffatome des SO_4-Radikales können nicht alle gleichwertig sein. Am einfachsten setzen sie sich aus zweierlei Arten zusammen, die einer 8-zähligen Lage auf den Trigyren und einer beliebigen 24-zähligen Lage entsprechen. Die 48 Sauerstoffatome des Wassers müssen sich auf mindestens zwei 24-zahlige Lagen verteilen.

Prüfen wir dieses Ergebnis vom Standpunkte des Chemikers. Die zwei wahrscheinlichsten Varianten der Strukturformeln sind bereits mitgeteilt. Werner nimmt die erstere an. Das Kristallwasser wird aller Wahrscheinlichkeit nach (sonst sind meistens die Sechshydrate die höchsten Formen) Doppelmolekeln bilden, die an Al oder K gebunden sind. Es müssen also zweierlei O-Atome vorhanden sein. Die Gruppierung kann gemäß den Symmetrieeigenschaften der vierzähligen Punktlagen nur von der Art der Fig. 1 sein, die auch vom chemischen Standpunkte aus die allein in Frage kommende zu

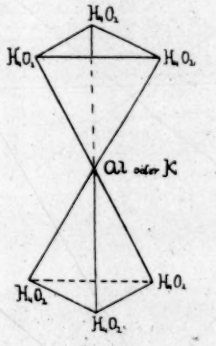


Fig. 1.

sein scheint. SO_4 wird zunächst als in erster Linie an K oder Al gebunden erachtet. Da diese Bindung in irgendeiner Weise durch die O-Atome vermittelt werden wird, ist zu erwarten, daß ein ursprüngliches Sauerstofftetraeder in eine trigonale Pyramide verzerrt wird, entsprechend etwa den Fig. 2a oder 2b. Dann müssen zweierlei Sauerstoffatome vorhanden sein, deren Zahl sich wie 1 : 3, d. h. wie 8 : 24 verhält. Chemisches Verhalten und geometrische Eigenschaft der Raumgruppe stehen somit in vollkommener Übereinstimmung.

Wir wählen nun einen der zweizähligen Punkte zum Koordinatennullpunkt und können sofort das System eines gleichwertigen Punktkomplexes aufstellen. Von jeder Atomart müssen wir die Koordinaten eines Punktes kennen, sie

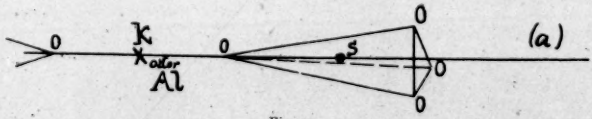


Fig. 2a.

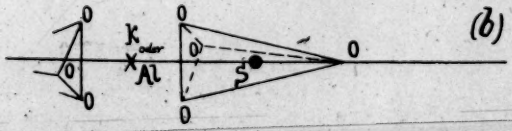


Fig. 2b.

sind für Atome mit Freiheitsgraden die zu ermittelnden Unbekannten. Die beiden vierzähligen Punktarten (K- und Al-Atomlagen) sind von vornherein durch die Koordinaten $\left[\left[\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\,\frac{1}{4}\right]\right]$ bzw. $\left[\left[\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\,\frac{3}{4}\right]\right]$ gegeben. Die nur auf den Trigyren liegenden Punkte besitzen Ausgangskoordinaten mit $x = y = z$. Zur Bestimmung der Örter der S-Atome und der acht besonderen Sauerstoffatome des SO_4-Radikales müssen daher je eine Unbekannte berechnet werden. Bezeichnen wir mit $\left[\left[x_s\ y_s\ z_s\right]\right]$ die Koordinaten eines S-Atoms, mit $\left[\left[x_1\ x_1\ x_1\right]\right]$ diejenigen eines der acht Sauerstoffatome, so sind x_s und x_1 die Unbekannten. Die übrigen dreierlei Sauerstoffatomarten (eine von SO_4, zwei von H_2O) entsprechen Punkten allgemeinster Lage. Für jede Art müssen wir daher die Koordinaten x, y, z irgendeines Punktes kennen. Bezeichnen wir sie mit $\left[\left[x_2,\ y_2,\ z_2\right]\right]$ (zu SO_4 gehörig) und $\left[\left[x_3\ y_3\ z_3\right]\right]$, $\left[\left[x_4\ y_4\ z_4\right]\right]$ (zu H_2O gehörig), so sind dies zugleich die weiteren Unbekannten. Da die H-Atome wohl von keinem nennenswerten Einfluß auf die röntgenspektroskopischen Erscheinungen sind, so sind durch $x_s, x_1, x_2, y_2, z_2, x_3, y_3, z_3, x_4, y_4, z_4$ alle eruierbaren Unbekannten gegeben. Es sind deren 11. Aus den beispielsweise von Schoenflies angegebenen Koordinatentripeln gleichwertiger Punkte sind, wie früher erläutert, die A_n für irgendeine Ebene als Funktion dieser Unbekannten darstellbar. Berücksichtigt man für den gegebenen Fall, daß die Ebenensätze parallel (100) und (110) symmetrisch in bezug auf die Nullage erscheinen, diejenigen parallel (111) nur hinsichtlich der Lagen $d = \frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$ und daß in (100) die doppelten Koordinatenwerte eingehen, weil infolge von Gleitspiegelebenen schon $\frac{a}{2}$ die Röntgenperiode ist, so erhält man folgende Gleichungen für die Amplituden der reflektierten Wellen n^{ter} Ordnung.

Für (100)

$$\begin{aligned}A_n = {} & 2(KAl)\cos n\pi + (4S)\cos n\,4\pi x_s + \\ & + (4O)[\cos n\,4\pi x_1 + \cos n\,4\pi x_2 + \\ & + \cos n\,4\pi y_2 + \cos n\,4\pi z_2 + \cos n\,4\pi x_3 + \\ & + \cos n\,4\pi y_3 + \cos n\,4\pi z_3 + \cos n\,4\pi x_4 + \\ & + \cos n\,4\pi y_4 + \cos n\,4\pi z_4].\end{aligned}$$

Für (110)

$$\begin{aligned}A_n' = {} & 2(KAlS_2O_2) + 2(KAl)\cos n\pi + \\ & + (4S)\cos n\,4\pi x_s + (4O)\cos n\,4\pi x_1 + \\ & + (4O)[\cos n\,2\pi(x_2 + y_2) + \cos n\,2\pi(x_2 - y_2) + \\ & + \cos n\,2\pi(x_2 + z_2) + \cos n\,2\pi(x_2 - z_2) + \\ & + \cos n\,2\pi(y_2 + z_2) + \cos n\,2\pi(y_2 - z_2) + \\ & + \cos n\,2\pi(x_3 + y_3) + \cos n\,2\pi(x_3 - y_3) + \\ & + \cos n\,2\pi(x_3 + z_3) + \cos n\,2\pi(x_3 - z_3) + \\ & + \cos n\,2\pi(y_3 + z_3) + \cos n\,2\pi(y_3 - z_3) + \\ & + \cos n\,2\pi(x_4 + y_4) + \cos n\,2\pi(x_4 - y_4) + \\ & + \cos n\,2\pi(x_4 + z_4) + \cos n\,2\pi(x_4 - z_4) + \\ & + \cos n\,2\pi(y_4 + z_4) + \cos n\,2\pi(y_4 - z_4)].\end{aligned}$$

Für (111)

$$\begin{aligned}A_n'' = {} & (4K) + (4Al)\cos n\pi + \\ & + (6S)\cos n\left(\frac{\pi}{2} - 2\pi x_s\right) + \\ & + (2S)\cos n\left(\frac{\pi}{2} + 6\pi x_s\right) + \\ & + (6O)\cos n\left(\frac{\pi}{2} - 2\pi x_1\right) + \\ & + (2O)\cos n\left(\frac{\pi}{2} + 6\pi x_1\right) + \\ & + (6O)\left[\cos n\left\{\frac{\pi}{2} + 2\pi(x_2 + y_2 + z_2)\right\} + \right. \\ & \cos n\left\{\frac{\pi}{2} + 2\pi(x_2 - y_2 - z_2)\right\} + \\ & \cos n\left\{\frac{\pi}{2} + 2\pi(y_2 - x_2 - z_2)\right\} + \\ & + \cos n\left\{\frac{\pi}{2} + 2\pi(z_2 - x_2 - y_2)\right\} \\ & + \cos n\left\{\frac{\pi}{2} + 2\pi(x_3 + y_3 + z_3)\right\} + \cdots \\ & \left. \cdots + \cos n\left\{\frac{\pi}{2} + 2\pi(z_4 - x_4 - y_4)\right\}\right].\end{aligned}$$

Es sind zur Auflösung der Unbekannten elf Verhältnisse $\frac{A_{n_1}}{A_{n_2}}$ zu bilden. Durch Intensitätsmessungen sind elf solche Verhältnisse empirisch zu bestimmen. Aus den Beobachtungswerten von Vegard und Schjelderup erhält man folgende abgerundeten Zahlenwerte für die Amplituden der reflektierten Wellen in willkürlichen Einheiten.

Tabelle IV.

	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$	$n=8$
(100)	1,7	19	30	11	22	13		
(110)	3	20	19	22	0	38	0	36
(111)	6,5	8	30	11	18	28		

Da sich daraus innerhalb der gleichen Ebenen mehr als elf unabhängige Verhältnisse $\frac{A_{n_1}}{A_{n_2}}$ bilden lassen, muß das Gleichungssystem auf-

lösbar sein. Es wird eine lohnende Aufgabe für Mathematiker sein, einen möglichst einfachen Weg zur Auflösung derartiger Gleichungen anzugeben, treten sie bei der Strukturbestimmung komplizierter Kristalle doch immer auf.

Da die gemachten physikalischen Annahmen ($A_n = \sqrt{I_n} \cdot n$) wohl nur in erster Annäherung Gültigkeit besitzen, mag es vorläufig ebenso zweckmäßig sein durch Probieren angenäherte, und dem ganzen Strukturbild nach wahrscheinliche Lösungen zu finden. Derart ist wohl Vegard vorgegangen, aber der Ausgangspunkt seiner Betrachtungen ist vom geometrischen und chemischen Standpunkt aus anfechtbar und es ist höchstwahrscheinlich, daß in der gefundenen Lösung die Sauerstoffatome den Radikalen unrichtig zugeordnet worden sind.

Vegard und Schjelderup nehmen an, daß die Sauerstoffatome des SO_4-Radikales in den Ecken eines dem Elementargitter ähnlichen orientierten Würfels mit den Zentrum im K-Atom angeordnet seien. Einzige Unbekannte ist dann beispielsweise die Koordinate desjenigen Eckpunktes, der auf der trigonalen Achse liegt. Die Sauerstoffatome teilen sie in „sechs Gruppen von je vier", die jeweilen Ecken von Tetraeder bilden, welche ihrerseits wieder kubisch um den Nullpunkt angeordnet sind. (Zwei Unbekannte.) Die Schwefelatome sind von vornherein richtig auf den trigonalen Achsen angenommen. (Eine Unbekannte.) Die Autoren reduzieren somit die 11 Unbekannten willkürlich auf vier. Gegen eine solche Reduktion ist zwecks eines ersten Überschlagsverfahrens an sich nichts einzuwenden, besonders dann nicht, wenn dafür chemische oder geometrische Anhaltspunkte vorhanden sind. Das ist nun bei der vorgeschlagenen Reduktion durchaus nicht der Fall und auch die rein geometrische Beschreibung des resultierenden Strukturbildes erweckt auf diese Weise ganz falsche Vorstellungen. Die Schwerpunktlage der K-Atome besitzt die Symmetrie der rhomboedrischen Kristallklasse. Wird somit die Punktverteilung richtig durchgeführt (und Vegard und Schjelderup nehmen genau die Symmetrie von $\mathfrak{T}_h^3$ für das gesamte Raumsystem an), so müssen schließlich sechs von den acht darum würfelförmig gruppierten Sauerstoffatomen ganz anders von den übrigen Atomen umgeben sein als die zwei auf den trigonalen Achsen liegenden. Es ist dann 1. fraglich, ob sie dem gleichen Radikal angehören und 2. unwahrscheinlich, daß die beiderlei Arten genau gleichweit von den K-Atomen entfernt sind. Durch das Zentrum der Sauerstofftetraeder geht anderseits nur eine zweizählige Achse, je zwei der vier Atome werden daher ebenfalls ganz andere relative Lage besitzen als die übrigen zwei.

Sehr schön kommt nun das in der Ausrechnung, die Vegard und Schjelderup geben, zum Ausdruck und es fehlen in der angenähert wahrscheinlichen Lösung nur die unabwendbaren Schlußfolgerungen. Nach ihrer Deutung finden sie als wahrscheinliche Werte folgende, von mir aus den dort bestimmten Größen $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ berechneten, Koordinatenwerte:

$$x_1 = \frac{5}{8} \quad \left[\left[x_2, y_2, z_2\right]\right] = \left[\left[\frac{5}{72}, \frac{5}{72}, \frac{31}{72}\right]\right]$$

$$x_1 = \frac{5}{72}; \quad \left[\left[x_3, y_3, z_3\right]\right] = \left[\left[\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{11}{24}\right]\right] \quad \left[\left[x_4, y_4, z_4\right]\right] = \left[\left[\frac{1}{8}\frac{7}{8}\frac{5}{24}\right]\right]$$

Die vorgenommene Reduktion der Unbekannten findet ihren Ausdruck in den strukturtheoretisch rein willkürlichen Beziehungen:

$$x_2 = x_1; \; y_2 = x_1, \; y_3 = \frac{1}{2} - x_1$$

$$x_3 = x_4; \; y_3 = 1 - y_4; \; z_3 = z_4 + \frac{1}{4}.$$

Die Übereinstimmung mit den Beobachtungsergebnissen ist eine ziemlich gute, nimmt man daher trotz des anfechtbaren Ausgangspunktes die Lösung als eine erste angenäherte an, so weiß man nun sofort, durch welche noch vorhandenen Freiheiten eine bessere Übereinstimmung zu erzielen ist. Ich möchte hier nur noch darauf aufmerksam machen, daß auch schon die Vegardsche Annahme zu einer Atomverteilung führt, die berechtigte Zweifel in die richtige Zuordnung der O Atome zu einzelner Radikalen aufkommen läßt. Konstruiert man nämlich nach den Angaben das Punktsystem, so erkennt man, daß an je sechs von den um K herumgruppierten Sauerstoffatomen des angeblichen SO_4-Komplexes sehr nahe O-Atome des HO liegen, während die übrigen O-Atome des Kristallwassers isoliert dem Al-Atom benachbart sind. So ist dem Sauerstoffatom $\left[\left[\frac{5}{72}, \frac{5}{72}, \frac{31}{72}\right]\right]$ das Sauerstoffatom $\left[\left[\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{11}{24}\right]\right]$ benachbart Die Koordinatendifferenzen sind $\frac{1}{18}, \frac{1}{18}, \frac{1}{36}$. Das ist chemisch nicht sehr wahrscheinlich. Diese O-Atome liegen aber um das K-Atom gerade, wie es für die O-Atome der Wasserdoppelmolekeln um das K- oder Al-Atom erwartet werden muß. Die Sauerstoffatome des Komplexes

$\left[\left[\frac{5}{72}, \frac{5}{72}, \frac{31}{72}\right]\right]$ sind daher kaum als zum SO_4-Radikal gehörig zu betrachten, sie bilden mit $\left[\left[\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{11}{24}\right]\right]$ die O-Atome der Doppelmoleküle des Kristallwassers. Den SO_4-Radikalen angehörig sind außer $\left[\left[\frac{5}{72}, \frac{5}{72}, \frac{5}{72}\right]\right]$ die O-Atome von $\left[\left[\frac{1}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{24}\right]\right]$, die mit den ersteren zusammen die Ecken einer trigonalen Pyramide bilden, in deren Innern die Schwefelatome sitzen. Die schematischen Figuren 1 und 2b wären dann verwirklicht, die Trigyren würden Molekülachsen sein, was mit der bevorzugten Oktaederfläche des Wachstums in guter Übereinstimmung ist. Von großem Interesse für den Chemiker wäre die eindeutige Entscheidung, ob die Wasserdoppelmolekeln um das Al- oder K-Atom gruppiert sind. Nach der angedeuteten Vegard-schen Lösung wären sie um das K-Atom gruppiert, es ist aber nicht ausgeschlossen, daß unter Benutzung aller Freiheitsgrade auch andere Zuordnungen möglich sind, um so mehr da nur parallel (111) Unterschiede bemerkbar sein können.

Es ist nicht das erste Mal, daß bei vom chemischen Standpunkte aus anfechtbarer Zuordnung von Atomen sich durch die Ausrechnung automatisch die richtige Verteilung einstellt (z. B. Spinell); ein Beweis, wenn ein solcher überhaupt nötig ist, daß zwischen Strukturchemie und Kristallstruktur enge Beziehungen herrschen, die man nicht vernachlässigen darf. Die Komplexstruktur in den Kristallen gibt uns direkt Auskunft über molekulare Aggregationen auch im flüssigen Zustand.

Das angeführte Beispiel möge zur Erläuterung des allgemeinen Braggschen Verfahrens der Strukturbestimmung komplizierter Kristalle genügen, im übrigen muß auf die Bestimmungstabellen verwiesen werden.

2. Die Kristallstrukturbestimmung aus Laue-Photogrammen.

Die gewöhnlichen Interferenzmusterphotographien sind bis jetzt bei komplizierteren Verbindungen wenig zur systematischen Strukturbestimmung verwendet worden. Bei sorgfältiger Benutzung läßt sich aber aus einer genügenden Zahl solcher Photographien die Struktur mit der gleichen Schärfe bestimmen wie aus Spektraluntersuchungen. Es soll hier auf die Methode nicht ins einzelne eingegangen werden; E. Schiebold wird in einer besonderen Arbeit an einem Beispiel ein Verfahren erörtern. Nur die, auf eine Kenntnis der Raumgruppe hinzielenden Vorarbeiten mögen kurz skizziert werden da zu diesen Untersuchungen die gleichen Bestimmungstabellen notwendig sind. Die Größe des Elementarparallelepipeds erhält man nach diesem Verfahren auf folgende Weise. Die Spektren der meisten Röntgenröhren besitzen nach kleinen Wellenlängen hin einen steilen Abfall, so daß praktisch eine untere λ-Grenze angegeben werden kann. Die letzten Wellenlängen besitzen noch eine große Intensität, so daß Interferenzpunkte mit ihren in 1. Ordnung wirksamen λ relativ häufig sind. Man lasse somit Röntgenstrahlen parallel den kristallographischen Achsen einfallen, bestimme die Indizes des Interferenzmusters ganz genau, suche die mit kleinster Wellenlänge erschienenen Punkte auf (für die nur eine 1. Ordnung wirksam sein kann) und berechne daraus direkt die Elementarperioden durch Einsetzen des für die gebrauchte Röntgenröhre niedrigsten λ-Wertes. Unter Berücksichtigung genügend vieler derartiger Punkte läßt sich ein wahrscheinlicher Grenzwert mit großer Sicherheit bestimmen. Die allgemeine Formel lautet

$$a \sim \frac{\lambda_p h}{2 \sin^2 \alpha},$$

wo λ_p die kleinste Wellenlänge, α der Winkel der reflektierenden Fläche (hkl) mit der Koordinatenachse a ist.

Die Raumgruppe läßt sich durch einen statistischen Vergleich der auf möglichst vielen verschieden orientierten Aufnahmen erschienenen Punkte und ihrer Intensität bestimmen. Die in den Röntgenperioden zur Geltung kommenden individuellen Raumsystemswerte finden nämlich ihren Ausdruck in verschiedenen Belastungen und wirksamen Röntgenperioden 1. Ordnung. In den Raumsystemen $\mathfrak{B}_h^{23} - \mathfrak{B}_h^{28}$ werden alle Pyramidenflächen mit $(h + k + l) =$ eine gerade Zahl bei allgemeinster Punktlage relativ größere Röntgenperioden und Ebenen mit doppelter Belastung besitzen. Statistisch muß dies in den Interferenzpunkten dadurch zum Ausdruck kommen, daß Pyramiden mit $h + k + l =$ eine gerade Zahl vorherrschen, ja bei größeren Indizes allein vorhanden sind. In $\mathfrak{B}_h^{25}$ müßte diese Gesetzmäßigkeit auch für alle Prismenzonen erkennbar sein, in $\mathfrak{B}_h^{28}$ nur für zwei Prismenzonen, während die Prismen der dritten Zone in normaler Weise aufeinanderfolgen, höhere Indizes hier aber selten sind usw. Es ist das die schon von Bragg benutzte Methode; mittelst der Bestimmungstabellen läßt sie sich aber nicht nur zur Bestimmung der Translationsgruppe, sondern auch zur Bestimmung des Raumsystemes verwenden. Wie beim Braggschen Verfahren muß man acht geben, daß

nicht etwa Gesetzmäßigkeiten, die auch bei allgemeinster Lage durch relativ einfache Werte x, y, z hervorgerufen werden $\left(\text{z. B. rhombisch } \frac{1}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}\right)$, mit den Raumsystemscharakteristikas verwechselt werden. Das wird immer möglich sein, da die ersteren an bestimmte Zahlenwerte von (hk) geknüpft sind, während die letzteren den Symmetrieelementen parallel oder senkrecht stehenden Zonen angehören.

Es ist selbstverständlich, daß die hier benutzten Gesetzmäßigkeiten auch ihren Ausdruck in der statistischen Aufeinanderfolge der häufigsten Wachstumflächen finden müssen. In der Tat läßt sich bei genügendem statistischen Material meist schon aus der Flächenentwicklung mit einiger Wahrscheinlichkeit auf ein oder mehrere zur Auswahl zu benutzende Raumsysteme schließen. Beispielsweise ist bei Calcit der Einfluß von Gleitspiegelebenen und einer kristallographisch falsch gewählten einfachen Periode aus der Wachstumflächenhäufigkeit sofort erkenntlich, bei Pyrit der Einfluß von Gleitspiegelebenen (Zurücktreten von (110) in der Zone $hk0$) usw. In den Interferenzmustern kommt diese Gesetzmäßigkeit nur frei von allen zufälligen den Habitus bedingenden Faktoren zur Geltung.

Damit scheint mir der systematische Weg der Kristallstrukturbestimmung genügend skizziert zu sein. Es ist zu hoffen, daß auf diese Weise für alle komplizierten Verbindungen mit relativ schweren Atomen die Atomanordnung feststellbar ist.

Leipzig, Institut für Mineralogie und Petrographie an der Universität.

(Eingegangen 16. März 1918.)

Mechanische Theorien des elektromagnetischen Feldes.

Von A. Korn.

VIII.

Die Theorie der Gravitation.

In der Theorie der universellen Schwingungen[1]) haben wir in einem unendlichen, inkompressiblen Äther (inkompressibel, wenn es sich um Schwingungen außerordentlich kleiner Schwingungsdauer handelt) schwach kompressible Teilchen angenommen und die Eigenschwingungen des Systems:

$$u_j = \frac{\partial \Phi_j}{\partial x} \sin \frac{t}{T_j} 2\pi, \quad v = \frac{\partial \Phi_j}{\partial y} \sin \frac{t}{T} 2\pi, \quad w_j = \frac{\partial \Phi_j}{\partial z} \sin \frac{t}{T_j} 2\pi \tag{1}$$

gesucht; es zeigte sich, daß die mit ihren ersten Ableitungen im ganzen Raume stetige und im Unendlichen verschwindende Funktion Φ_j den Gleichungen

$$\begin{aligned} \triangle \Phi_j &= 0 \quad \text{im Äther,} \\ \triangle \Phi_j + k_j^2 \Phi_j &= 0 \quad \text{in den schwach kompressiblen Teilchen} \end{aligned} \tag{2}$$

genügen muß, wo k_j^2 eine Konstante ist. Es gibt eine abzählbar unendlich große Zahl von Konstanten

$$k_0^2 < k_1^2 < k_2^2 < \cdots < +\infty$$

und zugehörige Funktionen

$$\Phi_0, \ \Phi_1, \ \Phi_2, \ \cdots,$$

welche dieses Problem lösen; wir wollen uns in dieser Abhandlung mit der Grundschwingung k_0^2, Φ_0 beschäftigen, welcher die größte Schwingungsdauer[1])

$$T_0 = \left| \frac{2\pi\alpha}{k_0} \right| \tag{3}$$

entspricht, unter der Voraussetzung, daß die schwach kompressiblen Teilchen in ihrer Mittellage kugelförmige Grenzflächen haben, deren Radius für alle Teilchen dieselbe Länge R besitzt.

Als Folge dieser Grundschwingung wird sich eine scheinbare Wechselwirkung zwischen je zwei Teilchen des Systems ergeben, die nach dem Newtonschen Gravitationsgesetze erfolgt.

Wir nehmen zuerst ein einziges Teilchen im Äther an. Dann ergibt sich als Lösung:

$$\begin{aligned} k_0 &= \frac{\pi}{2R}, \\ \Phi_0 &= \frac{c}{r} \sin\left(\frac{\pi}{2}\frac{r}{R}\right), \quad \text{im Teilchen,} \\ &= \frac{c}{r}, \quad \text{im Äther,} \end{aligned} \tag{4}$$

wo r die Zentraldistanz des variablen Punktes (x, y, z) ist, in welchem Φ_0 betrachtet wird, c eine beliebige Konstante[2]).

Diese Grundschwingung ist somit eine Pulsation des schwach kompressiblen Teilchens, und die Schwingungsdauer der Pulsation ist um so kleiner, je kleiner der Radius R ist.

Wenn wir außer dem einen schwach kompressiblen Teilchen noch andere derartige Teilchen im Äther annehmen, ist von vornherein zu bemerken, daß man im allgemeinen darauf rechnen kann, daß sich die Lösung in diesem

1) Man vergleiche Abh. VII, diese Zeitschr. 19, 201, 1918.

1) α^2 ist eine den schwach kompressiblen Medien zugehörige Konstante, die um so kleiner ist, je weniger kompressibel das Medium vorausgesetzt wird.

2) Vgl. „Eine mechanische Theorie der Reibung", S. 139—144.

komplizierteren Falle nur wenig von dem eben genannten einfachsten Falle unterscheiden wird, wenn die Radien der Teilchen gegen die Zentraldistanzen derselben klein sind. In erster Annäherung werden also die Gleichungen (4) wiederum bestehen, solange man sich in der Nähe des betrachteten Teilchens hält. Berechnet man nun eine zweite Annäherung, so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} \Phi_0 &= c\,\frac{\sin k_0 r}{r}, && \text{in dem betrachteten Teilchen,}\\ &= c\,\frac{\sin k_0 R}{r} + \left(1 - \frac{R}{r}\right) C\,\frac{\sin k_0 R}{R}, && \text{im Äther in der Nähe des Teilchens,} \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

wo C das Newtonsche Potential[1])

$$C = \sum_j \frac{cR}{r_j} \quad (6)$$

aller übrigen Teilchen, c eine beliebige Konstante vorstellt. k_0 ist die kleinste positive Wurzel der Gleichung:

$$\operatorname{tng} k_0 R = \frac{c}{C} k_0 R, \quad (7)$$

so daß, wenn

$$k_0 = \frac{\pi}{2R} + \varepsilon$$

gesetzt wird, ε um so kleiner ausfällt, je kleiner C gegen c ist; für die Theorie der Gravitation wird in der Tat C gegen c klein anzunehmen sein, so daß sich eben k_0 nicht wesentlich von $\frac{\pi}{2R}$ unterscheiden wird[2]).

Wir können nunmehr nach den in Abh. VII gegebenen Formeln die scheinbaren Kräfte berechnen, welche eines der Teilchen mit der Oberfläche ω_1 auf ein zweites Teilchen mit der Oberfläche ω_2 ausüben wird:

$$X = -\frac{k_0^2 \mu}{4} \int_{\omega_2} \Phi_0^2 \cos(\nu x)\, d\omega, \quad \cdots,$$

wenn wir rechts über alle Oberflächenelemente $d\omega$ der Oberfläche ω_2 (mit den inneren Normalen ν) integrieren.

Es ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} X &= -\frac{\mu}{8\pi} \int_{\omega_1} \frac{\partial \Phi_0}{\partial \nu}\, d\omega \int_{\omega_2} \frac{\partial \Phi_0}{\partial \nu}\, d\omega\, \frac{\cos(\varrho x)}{\varrho^2},\\ Y &= -\frac{\mu}{8\pi} \int_{\omega_1} \frac{\partial \Phi_0}{\partial \nu}\, d\omega \int_{\omega_2} \frac{\partial \Phi_0}{\partial \nu}\, d\omega\, \frac{\cos(\varrho y)}{\varrho^2},\\ Z &= -\frac{\mu}{8\pi} \int_{\omega_1} \frac{\partial \Phi_0}{\partial \nu}\, d\omega \int_{\omega_2} \frac{\partial \Phi_0}{\partial \nu}\, d\omega\, \frac{\cos(\varrho z)}{\varrho^2}, \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

wenn ϱ die Entfernung und Richtung Zentrum des Teilchens 1 → Zentrum des Teilchens 2 bezeichnet[1]).

Wir erhalten somit das Gravitationsgesetz zwischen je zwei Teilchen unter der Voraussetzung, daß die Radien der Teilchen gegen die Zentraldistanzen klein sind und daß das, was wir ponderable Masse eines Teilchens nennen, mit dem Ausdrucke

$$\int_{\omega} \frac{\partial \Phi_0}{\partial \nu}\, d\omega$$

proportional ist, wenn wir hier über alle Elemente $d\omega$ (mit den inneren Normalen ν) der Oberfläche ω des Teilchens integrieren. Dieses Integral ist für jedes Teilchen in erster Annäherung eine ganz bestimmte Konstante, und diese Konstanten seien für alle Teilchen gleich, da wir alle Teilchen von denselben Dimensionen voraussetzen.

Ein ponderabler Körper wird um so mehr ponderable Masse enthalten, je mehr solcher Teilchen in ihm vorhanden sind.

Es wird zugegeben werden müssen, daß die Theorie der Gravitation in dieser Form außerordentlich einfach ist und allen Anforderungen einer mechanischen Theorie genügt; ich möchte noch zwei Bemerkungen hinzufügen:

Erste Bemerkung. Diese Bemerkung bezieht sich auf die Beziehung der universellen Grundschwingung zu den Schwingungen, welche für das elektromagnetische Feld in Betracht kommen. Ich halte die Hypothese für gut gestützt, die Schwingungsdauer T_0 der universellen Grundschwingung mit der Schwingungsdauer T der Schwingungen des elektromagnetischen Feldes gleichzusetzen und die Phase der universellen Grundschwingung mit der Phase der Schwingungen

$$u_2 \sin\frac{t}{T} 2\pi, \quad v_2 \sin\frac{t}{T} 2\pi, \quad w_2 \sin\frac{t}{T} 2\pi$$

des elektromagnetischen Feldes übereinstimmend anzunehmen. Die Gründe hierfür liegen in dem bereits früher (Abh. VI[2])) erwähnten Ergebnis, daß bei dieser Annahme rasch rotierende Teilchen infolge der universellen Grundschwingung zu magnetischen Teilchen werden, ein Ergebnis, das für die Theorie des Erdmagnetismus und für elektrooptische Erscheinungen in besonders nützlicher Weise verwandt werden kann. Daß die pulsierenden Teilchen, welche Elektronen sind, sich von den pulsierenden Teilchen, welche als ponderable Teilchen zu denken sind, sich dadurch unterscheiden müssen, daß elektrische Teilchen ihre Masse streng bei beliebigem Kon-

1) r_j sei die Zentraldistanz des betrachteten Teilchens bzw. von den übrigen Teilchen.

2) „Eine mechanische Theorie der Reibung", S. 144—147.

1) „Eine mechanische Theorie der Reibung", S. 147—153.

2) Diese Zeitschr. 19, 12, 1918.

figurationswechsel erhalten, während die Massen bei der universellen Grundschwingung

$$\text{univ. Konst.} \int_{\omega} \frac{\partial \Phi_0}{\partial \nu} d\omega$$

bei einer Veränderung der gegenseitigen Lage der das System zusammensetzenden Teilchen eine Veränderung erleiden, haben wir schon mehrfach hervorgehoben; allerdings sind die Änderungen der ponderablen Massen bei einem Konfigurationswechsel von der Ordnung

$$\frac{R}{r_j}$$

klein, und das ist der Grund, weshalb diese Erscheinung, die unzweifelhaft eintreten muß, in der Erfahrung noch nicht beobachtet wurde: es ist zweifellos, daß aus diesem Grunde auch die Beschleunigung auf der Erde eine andere sein muß im Aphel als im Perihel; vielleicht wird es einmal in Zukunft möglich sein, derartige Veränderungen von g zu beobachten.

Zweite Bemerkung. Daß das Newtonsche Gesetz eventuell durch eine zweite Annäherung ersetzt werden müsse, darüber haben sich erst in allerjüngster Zeit Kontroversen gebildet, indem man auf die anomale Bewegung des Perihels der Merkurbahn hinwies. Die Relativitätstheoretiker wollen durch die von ihnen konstruierte zweite Annäherung eine Erklärung dieser Anomalie liefern; es kann doch aber wohl nicht ernstlich daran gedacht werden, in dieser Ausklügelung eine feste Stütze der Grundprinzipien der Relativitätstheorie zu sehen, zumal man bei verschiedenen Auslegungen dieser Prinzipien nach Belieben zu zweiten Annäherungen gelangt, welche für die Erklärung der Anomalie geeignet oder schädlich sind.

Zur Erklärung von Anomalien hat man auch auf dem Wege der mechanischen Theorien Möglichkeiten genug zur Verfügung. Abgesehen davon, daß in der obigen Theorie in dem Gravitationsgesetze Glieder vernachlässigt werden, welche gegen das Hauptglied von der Ordnung: „Radien durch Zentraldistanzen" klein sind, daher eventuell solche zunächst vernachlässigten Glieder für eine zweite Annäherung herangezogen werden könnten, bleibt auch noch der Gedanke, daß ja auch der Äther kein vollkommen inkompressibles Medium sein kann, sondern auch — wenn auch sehr geringe — Dichteänderungen zulassen muß. Es kommt das auf dasselbe hinaus wie die Zulassung einer endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation. Dieser letztere, von Gerber[1]) schon 1898 und 1902 ausgesprochene Gedanke, die Anomalie der Merkurbahn durch eine endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation zu erklären, stößt gleichfalls auf ziemlich erhebliche Schwierigkeiten. Die mechanische Pulsationstheorie gestattet, diese Schwierigkeiten zu beheben, und ich möchte in bezug hierauf auf meine vor längerer Zeit erschienene Abhandlung „Über eine mögliche Erweiterung des Gravitationsgesetzes"[1]) verweisen: Man kann um zu einer zweiten Annäherung zu gelangen, folgendermaßen schließen:

Würde man dem Äther eine geringe Kompressibilität zuschreiben, ohne ihm auch noch eine gewisse Absorptionsfähigkeit beizulegen, so würden die Eigenschwingungen, welche wir als „universelle Schwingungen" suchen, unmöglich sein, denn die Funktion Φ_j der Gleichungen (1) müßte dann an Stelle der Gleichungen (2) die Gleichungen

$$\Delta\Phi_j + \mu_j^2 \Phi_j = 0, \quad \text{im Äther,}$$
$$\Delta\Phi_j + k_j^2 \Phi_j = 0, \quad \text{in den Teilchen}$$

erfüllen, wo k_j^2 und μ_j^2 von Null verschiedene Konstanten sein sollen, und die einzige Lösung wäre $\Phi_j = 0$.

Dagegen habe ich in den in der Anmerkung 1 unten angeführten beiden Abhandlungen gezeigt, daß die Gleichungen in der Form:

$$\Delta\Phi - \mu^2 \Phi = 0, \quad \text{im Äther,}$$
$$\Delta\Phi + k^2 \Phi = 0, \quad \text{in den Teilchen}$$

sehr wohl wieder unendlich viele Lösungen haben werden, und der Grundschwingung würde ein Gravitationsgesetz entsprechen, welches zwischen zwei Teilchen die Anziehungskraft

$$-\text{pos. Konst} \frac{\partial}{\partial \varrho}\left(\frac{e^{-\mu\varrho}}{\varrho}\right)$$

liefert, in Analogie zu früheren von C. Neumann und v. Seeliger durchgeführten Untersuchungen.

Dies hat mich zu dem Resultat geführt, daß universelle Schwingungen nur möglich sind, wenn der Äther entweder als inkompressibel oder als gleichzeitig kompressibel und absorbierend angenommen wird. Der allgemeinste Fall der gleichzeitigen Kompressibilität und Absorptionsfähigkeit findet darin seinen analytischen Ausdruck, daß das Geschwindigkeitspotential φ im Äther der Gleichung genügen soll[2]):

1) E. Gehrcke hat sich das Verdienst erworben, die letzte Arbeit Gerbers, welche als Programmabhandlung des städtischen Realgymnasiums zu Stargard i. Pomm. 1902 erschienen ist, wieder ans Tageslicht zu ziehen (Ann. d. Phys. (4) **52**, 415—441, 1917). Wenn auch gegen manche mathematische Ausführungen Einwendungen erhoben werden können, bleibt das Verdienst des Grundgedankens ungeschmälert.

1) A. Korn, Über eine mögliche Erweiterung des Gravitationsgesetzes. I. Abh. Münch. Ber. **33**, S. 383—434; II. Abh. ebenda, S. 563—590, 1903.

2) a und b sind dabei Konstanten. Die Theorie, welche das Glied $b\frac{\partial \varphi}{\partial t}$ zusätzlich ergibt, muß natürlich auch mechanisch begründet werden; das ist sehr einfach

$$\Delta\varphi = a\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} + b\frac{\partial\varphi}{\partial t},$$

und wenn dann, wie es für die universelle (Grund-)Schwingung der Fall sein soll, φ von der Form ist:

$$\varphi = \Phi_1 \cos\frac{t}{T}2\pi + \Phi_2 \sin\frac{t}{T}2\pi,$$

so ergibt sich:

$$\varphi = \text{const}\frac{e^{-\mu r}}{r}\cos\left(\frac{t}{T}2\pi - Kr + \delta\right).$$

Bei einem solchen Potential der universellen Grundschwingung, in welchem die Konstanten μ und K durch die Gleichungen

$$\mu^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 a\left\{\sqrt{1+\left(\frac{T}{2\pi}\cdot\frac{b}{a}\right)^2} - 1\right\},$$

$$K^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 a\left\{\sqrt{1+\left(\frac{T}{2\pi}\cdot\frac{b}{a}\right)^2} + 1\right\}$$

gegeben sind, folgt als scheinbare Anziehungskraft, welche ein Teilchen 1 auf ein Teilchen 2 ausübt:

$$-\text{pos. Konst.}\,\frac{\partial}{\partial\varrho}\left\{f_1\frac{e^{-\mu\varrho}}{\varrho}\cos K\varrho + f_2\frac{e^{-\mu\varrho}}{\varrho}\sin K\varrho\right\},$$

wobei f_1 und f_2 Konstanten sind (im besonderen $f_1 > 0$)

Ich zweifle nicht, daß dieses verallgemeinerte Gesetz, welches ich im Jahre 1903 als aus der gleichzeitigen Kompressibilität und Absorptionsfähigkeit des Äthers entspringend darstellte[1]), bei geeigneter Wahl der Konstanten μ und K zur Erklärung der Anomalie des Merkur-Perihels verwendet werden kann.

Ganz beiläufig möchte ich hinzufügen, daß meine Polemik gegen die Komplikation der Gravitationstheorie durch die Relativitätstheoretiker in keiner Weise darauf hindeuten mag, daß die Resultate der letzteren in irgendwelchem Gegensatze zu meinen Theorien stehen; im Gegenteil, es besteht gar keine Schwierigkeit, die Komplikation der Relativitätstheorie meinen Theorien hinzuzufügen; ich spreche nur die Ansicht aus, daß diese Komplikation überhaupt ganz unnötig ist, daß wenigstens vorläufig gar keine Gründe vorliegen, diese philosophisch gewiß sehr kühnen und mathematisch gewiß sehr schönen Untersuchungen der mathematischen Physik aufzuzwingen. Möge der Blick der heranwachsenden Generation wieder mehr auf die Mechanik und die Differentialgleichungen der mathematischen Physik gerichtet werden!

1) Münch. Ber. **33**, 589, 1903.

(Eingegangen 16. März 1918.)

ZUSAMMENFASSENDE BEARBEITUNGEN.

Die Resultate der geometrischen Strukturtheorien und die Ergebnisse der Analyse durch Röntgenstrahlen[1]).

Von W. Voigt.

Allgemeiner Teil.

1. Gegenwärtige Bedeutung der geometrischen Strukturtheorien.

Die wundervollen Resultate der nach v. Laues Anregung angestellten Beobachtungen über den innern Bau der Kristalle haben den geometrischen Strukturtheorien erneutes Interesse zugewendet. Einerseits vermögen letztere bei der Deutung der direkten Beobachtungen orientierende Fingerzeige zu liefern. Andererseits gestatten sie, das Einzelergebnis in ein allgemeines Schema einzuordnen und seine Stellung im Rahmen aller durch die Theorie bestimmten Möglichkeiten festzulegen.

Die neuen Beobachtungsergebnisse rücken nun die moderne Strukturtheorie, die durch die Namen Sohncke, Fedorow, Schönflies bezeichnet wird, und die Symmetrieverhältnisse der Kristalle ganz wesentlich durch die Anordnung der Bausteine bedingt annimmt, deren Eigensymmetrien dagegen nur in geringem Umfange heranzieht, durchaus in den Vordergrund. In der Tat darf die ältere, Bravaissche Theorie, bei welcher u. U. wesentliche Merkmale der Symmetrie der Kristalle auf entsprechende Symmetrien der Kristallbausteine oder Moleküle zurückgeführt wurden, als mit den neuen Erfahrungen im allgemeinen nicht vereinbar bezeichnet werden; denn diese Erfahrungen zeigen nicht komplexe Moleküle in den Knotenpunkten der Bravaisschen Raumgitter liegend, sondern einfache Atome in größerer Zahl und in komplizierterer räumlicher Verteilung, als durch jene Theorie zugelassen.

Allerdings scheint der Anwendung der neueren „Anordnungstheorie" zunächst der Umstand hinderlich zu sein, daß im allgemeinen verschiedenartige Atome am Aufbau eines Kristalles beteiligt sind, während jene Theorie nur eine Art von Atomen, gegebenenfalls allerdings in zwei sich spiegelbildlich entsprechenden Ausbildungen, verwertet. Aber man sieht leicht, daß hier ein wirkliches Hindernis nicht vorliegt.

1) z. T. nach an der Universität Göttingen gehaltenen Vorträgen.

Wenn mehrere verschiedene Atomgattungen am Aufbau eines Kristalles beteiligt sind, so müssen die Atome jeder einzelnen Gattung für sich eine Anordnung einnehmen, die wohl höhere, aber unter keinen Umständen niedrigere Symmetrie besitzen kann, als sie das bezügliche Kristallpolyeder zum Ausdruck bringt. Denn das Hinzutreten einer weiteren Atomart kann unter keinen Umständen Symmetrieelemente entstehen lassen, die zuvor fehlten, sondern nur ev. zuvor vorhandene in kleinerem oder größerem Umfange vernichten. Somit hat es also seine volle Berechtigung, die von der Beobachtung wahrscheinlich gemachte Anordnung der Atome jeder einzelnen Art mit den Ergebnissen der Theorie zu vergleichen.

2. Ziel der vorliegenden Arbeit.

In einem gewissen Mißverhältnis zu der faktischen Bedeutung der geometrischen Strukturtheorie scheint sich nun aber die Schwierigkeit zu befinden, die gegenwärtig der Aneignung und Verwertung von deren Resultaten nach der Lage der Dinge unzweifelhaft noch entgegensteht. Die vorhandenen Handbücher stellen, zeitlich und sachlich, an die Mitarbeit des Lesers große Anforderungen, ohne doch m. E. erlaubte Wünsche bezüglich des Gewinnes an Anschauung und Überblick durchaus zu befriedigen. Aus diesen Erwägungen stammt der Gedanke einer Darstellung der Resultate der Strukturtheorie ganz direkt für die Zwecke der Anwendung. Nun liegt aber die Sache so, daß mit einer bloßen, nach irgendeinem Prinzip geordneten, beschreibenden Aufzählung der von der Theorie geforderten allgemeinen 230 Strukturtypen niemandem, der neu an die Frage herantritt, ernstlich gedient sein würde. Die Typen sind nämlich keine feststehenden Anordnungen, sondern nur Regeln oder Merkmale von solchen, sodaß innerhalb eines jeden Typs noch eine gewisse Mannigfaltigkeit möglich ist. Darum kann eine Aufzählung der Typen ohne vorhergehende Einführung in die Elemente, mit denen, und die Gesetze, nach denen eine Anordnung sich aufbaut, keinen Nutzen bringen; es wird also in jedem Falle, auch wenn auf eine Ableitung der Typen im allgemeinen verzichtet werden soll, eine ausführliche Darlegung eben jener Elemente und Gesetze der systematischen Aufzählung und Beschreibung der Typen vorausgeschickt werden müssen. Bei dieser letzteren selbst aber wird eine Betonung und Schilderung der Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Typen im Interesse nicht nur der Übersichtlichkeit des Ganzen, sondern auch der Verständlichkeit des Einzelnen nötig sein.

Eine ungemein große Rolle spielen gegenüber der Fülle und der Buntheit der Gebilde die Fragen der Systematik und der damit in Beziehung stehenden Symbolik, ebenso der figürlichen Darstellung. Keine in diesen Fragen mögliche Entscheidung wird die Ansprüche aller, mit verschiedenen Neigungen und Gewohnheiten an den Gegenstand Gehenden befriedigen. Was weiterhin zur Anwendung kommen wird, ist nach Prüfung des in den verschiedenen vorliegenden Arbeiten Benutzten (ev. unter Modifikation) ausgewählt, und zwar in besonderer Berücksichtigung des für diese Darstellung gesteckten speziellen Zieles.

Allgemein vorausgeschickt werden mag nur eine Bemerkung über die angewandte Symbolik. Man kann die verschiedenen kristallographischen oder Struktur-Typen entweder durch einen einzigen Kennbuchstaben für jeden Typ, oder aber durch die Kombination einer kleinen Zahl von einzelnen Zeichen charakterisieren, deren jedes eine bestimmte bei vielen Typen wiederkehrende Eigenschaft ausdrückt. Die Entscheidung zwischen den beiden Systemen ist bis zu einem gewissen Grade Geschmackssache; nur wenn eine Symbolik bestimmt ist, Fingerzeige für die mathematische Anwendung der einzelnen Eigenschaften zu geben, ist meines Erachtens das zweite System unbedingt vorzuziehen. Dasselbe ist demgemäß von mir bez. der kristallographischen Verhältnisse in meinen Arbeiten über Kristallphysik benutzt worden und kommt analog auch bez. der Strukturtypen im Nachstehenden zur Anwendung, — hier in gewisser Anlehnung an die Darstellung von Sohncke.

3. Deckoperationen erster und zweiter Art.

Um einen Strukturtyp, also ein zur Erklärung einer kristallographischen Symmetrie geeignetes regelmäßiges Punktsystem, zu charakterisieren, dienen die Operationen, durch die das System mit sich zur Deckung gebracht werden kann. Von diesen Deckoperationen besteht die erste Art in reinen Bewegungen, also Verschiebungen und Drehungen, im allgemeinen Fall zu Schraubungen kombiniert. Ihnen stehen gegenüber die Operationen zweiter Art, die eine Spiegelung in einem Punkt (Inversion) oder einer Ebene enthalten. Während die erste Art mit Bausteinen — die wir nach den neuen Ergebnissen allgemein als Atome auffassen und bezeichnen können — von nur einer einzigen Sorte operiert, die bei den bez. Deckoperationen Lage und Orientierung verändern, setzt die zweite Art zwei Sorten von Atomen voraus, die sich spiegelbildlich entsprechen und zu einer einzigen nur dann werden, wenn das einzelne

Atom die entsprechende spiegelbildliche Symmetrie in sich besitzt.

Die grundlegende Arbeit von Sohncke[1]) greift bekanntlich die Aufgabe, alle regelmäßigen Anordnungen gleicher, aber beliebiger Bausteine zu finden, welche als Bilder der Kristallstruktur gelten können, nicht in voller Allgemeinheit an, sie sucht vielmehr nur diejenigen Punktsysteme auf, die durch Operationen erster Art, also durch Schraubungen zur Deckung zu bringen sind; sie muß deshalb schließlich, um kristallographische Symmetrien zu erklären, die nicht nur Symmetrieachsen, sondern auch Spiegelungen enthalten, den Bausteinen selbst gewisse Symmetrien und spezielle Orientierungen beilegen. Sohncke hat später[2]) Richtlinien für die Erweiterung seiner Theorie durch Heranziehung mehrerer Arten, z. B. auch spiegelbildlich sich entsprechender Bausteine gegeben, ohne doch selbst die letzten Konsequenzen dieser Vorstellung zu ziehen.

Die allgemeine Aufgabe ist nahe gleichzeitig von Fedorow[3]) und Schönflies[4]) gestellt und gelöst worden, und das Werk des letzteren wird immer die Instanz sein, an die alle zu verweisen sind, welche die Methoden der Aufsuchung aller den beiden Arten von Deckbewegungen unterliegenden Punktsysteme genauer studieren wollen.

Nach dem Gesagten entspricht es dem Gange der historischen Entwicklung, bei der Darstellung von den Systemen mit Deckoperationen erster Art, also den 65 Sohnckeschen Typen[5]), auszugehen. Das Verfahren ist aber auch methodisch empfehlenswert, insofern die durch Einführung der Deckoperationen zweiter Art aus den Sohnckeschen Typen entstehenden neuen (insgesamt 165) sich auf diese Weise leidlich übersichtlich gruppieren, während ein Vorgehen in umgekehrter Richtung zu einem solchen Ergebnis nicht führt. In der Tat wird das Kristallsystem, dem ein Anordnungstyp entspricht, im allgemeinen durch seine Deckoperationen erster und nicht zweiter Art bestimmt, und es werden die ersteren Operationen aus demselben Grunde auch in der Kristallographie bei der Entwicklung der Polyedertypen an die Spitze gestellt.

1) L. Sohncke, Entwicklung einer Theorie der Kristallstruktur. Leipzig 1879.

2) L. Sohncke, Zeitschr. f. Kristallogr. 14, 426, 1888.

3) E. v. Fedorow, Verh. d. k. russ. Min. Ges. 20, 1890.

4) A. Schönflies, Kristallsysteme und Kristallstruktur. Leipzig 1891.

5) Sohncke gibt zunächst 66 Typen an, von denen aber der eine Nr. 13 sich als mit einem anderen zusammenfallend erwiesen hat und später gestrichen worden ist.

4. Die 32 kristallographischen Gruppen.

Die Kristallographie gruppiert die Kristallformeln nach den Deckoperationen, welche die normalen Kristallpolyeder zulassen. Dabei werden die normalen Formen aus den zufällig in der Natur auftretenden dadurch erhalten, daß man die Flächen der letzteren parallel mit sich nach außen verschiebt, bis sie sämtlich eine und dieselbe Kugel (etwa vom Radius Eins um einen beliebigen innern Punkt) berühren. Die Gesamtheit der Berührungspunkte oder „Pole" kann dann das Polyeder ersetzen. Die Deckoperationen erster Art sind hier reine Drehungen um Achsen durch das Kugelzentrum, diejenigen zweiter Art Drehungen, mit Inversion in bezug auf das Zentrum kombiniert. Für ihre Verwertung bietet das ausreichende Rüstzeug eine Reihe elementarer Sätze über die Zusammensetzungen von Drehungen miteinander (wie das bekannte Eulersche Theorem) oder von Drehungen und Inversionen, die in jedem Werk über Kristallographie nachzusehen sind. Eine Achse, um welche Drehungen im Betrage von $h \cdot 2\pi/n$ bei $h = 1, 2, \ldots n$ zur Deckung führen, heißt eine n-zählige Symmetrieachse des Polyeders. Kristallographisch möglich sind nur die Fälle $n = 2, 3, 4, 6$. Wir bezeichnen eine solche Achse in einer Richtung r durch A_r^n. Die Fälle der mit Inversion verbundenen Drehung reduzieren sich auf drei Fälle, die verschieden bezeichnet werden. Der Fall $n = 1$ oder der reinen Inversion entspricht dem Vorhandensein eines Symmetriezentrums im Kugelmittelpunkt und soll durch C bezeichnet werden. Der Fall $n = 2$ entspricht dem Vorhandensein einer diametralen Spiegel- oder Symmetrieebene normal zur Richtung a der Drehungsachse und mag das Symbol E_a erhalten. Der Fall $n = 4$, der Deckung durch eine Drehung um $\pm 90^0$ und Inversion in bezug auf das Zentrum verlangt, wird als der Fall der Existenz einer Spiegelachse bezeichnet und werde durch das Symbol S_4 dargestellt.

Die Polyeder der 32 kristallographischen Gruppen sind durch verschiedene Kombinationen dieser (vier bzw. sieben) Symmetrieelemente charakterisiert. Dabei kommt physikalisch nicht die Gesamtheit der am Polyeder überhaupt vorhandenen Elemente in Betracht, sondern nur eine Kombination der voneinander unabhängigen, nämlich die kleinste Anzahl, deren Anwendung ausreicht, um aus einem beliebig gewählten Flächenpol alle diejenigen andern Pole abzuleiten, auf die auch die Gesamtheit führen würde. Die unabhängigen Symmetrieelemente — die „Symmetrieformel" einer Kristallgruppe — können häufig aus der Gesamtheit

auf verschiedene Weise ausgewählt werden. Da z. B. von den drei Elementen C, A_a^2 und E_a (wie leicht erkennbar) je zwei das dritte bedingen, so kann man die bez. Symmetrie durch ein beliebiges Paar derselben darstellen.

Als für die physikalischen Anwendungen besonders bequem habe ich das folgende System unabhängiger Symmetrieelemente vorgeschlagen und vielfach erprobt, das speziell an ein rechtwinkliges Koordinatenkreuz anknüpft. Besitzt das Polyeder eine ausgezeichnete Richtung, z. B. eine einzigartige Symmetrieachse, so wird dieselbe zur Z-Achse gewählt. Soll neben ihr noch eine zweite zu ihr normale Richtung ausgezeichnet werden, so wird in dieselbe die X-Achse gelegt. Unter diesen Gesichtspunkten sind die nachstehenden „Symmetrieformeln" für die 32 kristallographischen Gruppen gebildet[1]), deren manche noch durch Angabe hingehöriger bekannter Minerale charakterisiert sind.

I. Triklines System.
   1. Holoedrie $\{C\}$ (Kupfersulfat, Axinit.)
   2. Hemiedrie $\{O\}$, d. h. kein Symmetrieelement.

II. Monoklines System.
   3. Holoedrie $\{C, A_z^2$ oder $\boldsymbol{C}, E_z\}$ (Gips, Epidot, Soda.)
   4. Hemiedrie $\{E_z\}$.
   5. Hemimorphie $\{A_z^2\}$ (Zucker, Weinsteinsäure.)

III. Rhombisches System.
   6. Holoedrie $\{C, A_z^2, A_x^2$ oder $C, A_z^2, E_x\}$ (Topas, Baryt.)
   7. Hemiedrie $\{A_z^2, A_x^2\}$ (Bittersalz, Seignettesalz.)
   8. Hemimorphie $\{A_z^2, E_x\}$ (Kieselzinkerz.)

IV. Trigonales System.
   9. Holoedrie $\{C, A_z^3, A_z^2$ oder $C, A_z^3, E_x\}$ (Kalkspat, Eisenglanz.)
   10. Enantiomorphe Hemiedrie $\{A_z^3, A_x^2\}$ (Quarz.)
   11. Hemimorphe Hemiedrie $\{A_z^3, E_x\}$ (Turmalin.)
   12. Paramorphe Hemiedrie $\{C, A_z^3\}$ (Dolomit.)
   13. Tetartoedrie $\{A_z^3\}$ (Natriumperjodat.)

V. Tetragonales System.
   14. Holoedrie $\{C, A_z^4, A_x^2$ oder $C, A_z^4, E_x\}$ (Zirkon, Rutil.)
   15. Enantiomorphe Hemiedrie $\{A_z^4, A_x^2\}$ (Nickelsulfat.)
   16. Hemimorphe Hemiedrie $\{A_z^4, E_x\}$
   17. Paramorphe Hemiedrie $\{C, A_z^4\}$ (Scheelit.)
   18. Tetartoedrie $\{A_z^4\}$.
   19. Hemiedrie mit Spiegelachse $\{S_z, A_x^2$ oder $\{A_z^2, A_x^2, E_{xy}\}$[1]) (Kupferkies).
   20. Tetartoedrie mit Spiegelachse $\{S_z\}$.

VI. Hexagonales System.
   21. Holoedrie $\{C, A_z^6, A_x^2$ oder $C, A_z^6, E_x\}$ (Beryll.)
   22. Enantiomorphe Hemiedrie $\{A_z^6, A_x^2\}$.
   23. Hemimorphe Hemiedrie $\{A_z^6, E_x\}$ (Jodsilber.)
   24. Paramorphe Hemiedrie $\{C, A_z^6\}$ (Apatit).
   25. Tetartoedrie $\{A_z^6\}$ (Nephelin.)
   26. Hemiedrie mit dreizähliger Hauptachse $\{A_z^3, A_x^2, E_z\}$.
   27. Tetartoedrie mit dreizähliger Hauptachse $\{A_z^3, E_z\}$.

VII. Reguläres System.
   28. Holoedrie $\{C, A_x^4, A_y^4\}$ (Steinsalz, Flußspat.)
   29. Enantiomorphe Hemiedrie $\{A_x^4, A_y^4\}$ (Sylvin.)
   30 Hemimorphe Hemiedrie $\{S_x, S_y$ oder $A_x^2 \sim A_y^2 \sim A_z^2, E_{x,y}\}$[1]) (Zinkblende.)
   31: Paramorphe Hemiedrie $\{C, A_x^2 \sim A_y^2 \sim A_z^2\}$ (Pyrit.)
   32. Tetartoedrie $\{A_x^2 \sim A_y^2 \sim A_z^2\}$.

Das Symbol $\sim$ bedeutet die Gleichwertigkeit bzw. zyklische Vertauschbarkeit, wie sie durch eine in der Mittellinie der X-, Y-, Z-Achsen gelegene dreizählige Achse bewirkt wird.

5. Grundstrecken einer Atomanordnung.

Kamen im Gebiete der Kristallographie die Deckoperationen auf die reinen und die Inversions-Drehungen einer Kugel um ihren festgehaltenen Mittelpunkt hinaus, so tritt in den Strukturtheorien ein völlig neues Element durch die Forderung auf, daß das Atomsystem mit sich zur Deckung gelangen soll, wenn dasselbe derart verschoben wird, daß ein Atom an eine Stelle gelangt, die zuvor von einem beliebigen andern eingenommen war. Der einfachste Fall ist der der reinen Schiebung ohne Drehung; es kommen hinzu die Kombinationen von Schiebung einerseits mit Drehung, andererseits mit Spiegelung. Für einen Anordnungstyp werden demgemäß gewisse Grundstrecken charakteristisch sein, die mit den möglichen Deckschiebungen in Zusammenhang stehen und gleichzeitig die gleichartigen Elementarbereiche bestimmen, in welche das ganze Atomsystem zerlegt werden kann.

Diese Grundstrecken behandeln wir als von

1) Schönflies charakterisiert die 32 Gruppen durch noch kürzere Symbole, die aber zum Zwecke rechnerischer Anwendung erst in ähnliche Elemente aufgelöst werden müssen, wie sie in meinen Symmetrieformeln auftreten.

1) Das Symbol E_{xy} bezeichnet eine Symmetrieebene, welche den Winkel zwischen X- und Y-Achse halbiert. Die sonst nicht besonders bequeme, dies Symbol enthaltende Gestalt der Symmetrieformel gewinnt Bedeutung in der Strukturtheorie.

einem geeigneten Q-Punkt aus konstruierte Vektoren und bezeichnen sie mit kleinen deutschen Buchstaben

$$\mathfrak{a}, \mathfrak{b}, \mathfrak{c}, \ldots \text{ oder } \mathfrak{a}_1, \mathfrak{a}_2 \ldots$$

Demgemäß stellen auch

$$\mathfrak{c} = \mathfrak{a} + \mathfrak{b} \text{ bzw. } \mathfrak{b} = \mathfrak{a} - \mathfrak{b}$$

die Resultanten aus den gleich- bzw. entgegensinnig aneinander gereihten $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ dar. $\mathfrak{e}$ halbiert den Winkel, $\mathfrak{d}$ den Nebenwinkel von $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$. $[\mathfrak{a}\,\mathfrak{b}]$ ist ein Vektor vom Betrage des Parallelogramms aus $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$ mit einer Richtung normal zur Ebene durch $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{b}$.

Ist unter den Grundstrecken $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ eine ausgezeichnet, z. B. weil normal zur Ebene der beiden andern gelegen, so wird dafür jederzeit $\mathfrak{c}$ gewählt, und, wenn ein Koordinatensystem xyz eingeführt wird, $\mathfrak{c}$ parallel zu z gelegt.

Die Strukturtheorie von Bravais[1]) operiert mit Bausteinen, die mit einer der Symmetrien der 32 kristallographischen Gruppen behaftet und parallel orientiert in den Knotenpunkten regelmäßiger Raumgitter von der Symmetrie der holoedrischen Gruppe des betr. Systems verteilt sind, derart, daß ein jeder Baustein in gleicher Weise von den übrigen umgebenist, und das ganze System durch reine Schiebungen mit sich zur Deckung gebracht werden kann. Die von Bravais als allein möglich erwiesenen derartigen Raumgitter, 14 an der Zahl, lassen sich in untereinander identische Zellen oder Elementarbereiche von der allgemeinsten Form schiefer rhomboidischer Prismen zerlegen, deren jedem nur ein Baustein zuzuzählen ist. Dann sind die Kanten $\mathfrak{a}_0$, $\mathfrak{b}_0$, $\mathfrak{c}_0$ dieser Zellen zugleich die primitiven Deckschiebungen, derart, daß jede andere Deckschiebung $\mathfrak{w}$ sich mittels dreier ganzen Zahlen h, j, k aus ihnen nach dem Schema

$$\mathfrak{w} = h\,\mathfrak{c}_0 + j\,\mathfrak{b}_0 + k\,\mathfrak{c}_0$$

zusammensetzt. Um die Beziehungen die zwischen den verschiedenen, demselben Kristallsystem zuzurechnenden Raumgittern bestehen, klar hervortreten zu lassen, wird indessen u. U. eine Raumteilung in größere parallelepipedische Zellen bevorzugt, deren Kanten zu den kristallographischen Achsen in Beziehung stehen und deren jeder mehrere Bausteine zuzuzählen sind. Hier sind dann die Kanten $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ nicht mehr primitive Deckschiebungen, und die allgemeinsten Deckschiebungen $\mathfrak{w}$ setzen sich aus ihnen nicht rein ganzzahlig zusammen. Die Theorie der Beugung von Röntgenstrahlen durch die Atomverteilungen der Kristalle bevorzugt diese letztere Darstellung.

Die 14 Bravaisschen Gitter ordnen sich den sieben Kristallsystemen folgendermaßen zu.

1) A. Bravais, Journ. éc. polyt. 19, 1. 1850; Ostwalds Klassiker Nr. 17.

(Die in () beigesetzten Symbole bringen die Schönfliessche Bezeichnung des betreffenden Typs.)

I. Triklines System.
   1. Anordnung nach schiefen rhomboidischen Prismen mit den Kanten $\mathfrak{a}_0$, $\mathfrak{b}_0$, $\mathfrak{c}_0$. Ein Molekül. (Γ)

II. Monoklines System.
   2. Anordnung nach geraden rhomboidischen Prismen; $\mathfrak{c}_0 \parallel [\mathfrak{a}_0\,\mathfrak{b}_0]$. Ein Molekül. ($\Gamma_m$)
   3. Anordnung nach schiefen rhombischen Prismen; $|\mathfrak{a}_0| = |\mathfrak{b}_0|$, $\mathfrak{c}_0 \perp (\mathfrak{a}_0 - \mathfrak{b}_0)$. Ein Molekül. ($\Gamma_m'$)

III. Rhombisches System.
   4. Anordnung nach leeren rechteckigen Prismen; $\mathfrak{a}_0 \perp \mathfrak{b}_0 \perp \mathfrak{c}_0$. Ein Molekül. ($\Gamma_r$)
   5. Anordnung nach auf einem Flächenpaar $(\mathfrak{a}, \mathfrak{b})$ zentrierten rechteckigen Prismen; $\mathfrak{a} \perp \mathfrak{b} \perp \mathfrak{c}$. Zwei Moleküle. Deckschiebungen $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$, $\frac{1}{2}(\mathfrak{a} + \mathfrak{b})$. ($\Gamma_r'$).
   6. Anordnung nach auf allen Flächen zentrierten rechteckigen Prismen; $\mathfrak{a} \perp \mathfrak{b} \perp \mathfrak{c}$. Vier Moleküle. Deckschiebungen $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$, $\frac{1}{2}(\mathfrak{b} + \mathfrak{c})$, $\frac{1}{2}(\mathfrak{c} + \mathfrak{a})$, $\frac{1}{2}(\mathfrak{a} + \mathfrak{b})$. ($\Gamma_r''$).
   7. Anordnung nach raumzentrierten rechteckigen Prismen; $\mathfrak{a} \perp \mathfrak{b} \perp \mathfrak{c}$. Zwei Moleküle. Deckschiebungen $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$, $\frac{1}{2}(\mathfrak{a} + \mathfrak{b} + \mathfrak{c})$. ($\Gamma_r'''$).

IV. Trigonales System.
   8. Anordnung nach Rhomboedern; $\mathfrak{a}_0 = \mathfrak{b}_0 = \mathfrak{c}_0$, $< \mathfrak{b}_0\,\mathfrak{c}_0 = < \mathfrak{c}_0\,\mathfrak{a}_0 = < \mathfrak{a}_0\,\mathfrak{b}_0$. Ein Molekül. ($\Gamma_{rh}$).

V. Tetragonales System.
   9. Anordnung nach leeren quadratischen Prismen; $\mathfrak{a}_0 \perp \mathfrak{b}_0 \perp \mathfrak{c}_0$, $|\mathfrak{a}_0| = |\mathfrak{b}_0|$. Ein Molekül. ($\Gamma_q$).
   10. Anordnung nach zentrierten quadratischen Prismen; $\mathfrak{a} \perp \mathfrak{b} \perp \mathfrak{c}$, $|\mathfrak{a}| = |\mathfrak{b}|$. Zwei Moleküle. Deckschiebungen $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$, $\frac{1}{2}(\mathfrak{a} + \mathfrak{b} + \mathfrak{c})$. ($\Gamma_q'$).

VI. Hexagonales System.
   11. Anordnung nach leeren gleichseitig dreieckigen Prismen; $\mathfrak{a}_0 = \mathfrak{b}_0$, $\mathfrak{c}_0 \parallel [\mathfrak{a}_0\,\mathfrak{b}_0]$, $< \mathfrak{a}_0\,\mathfrak{b}_0 = 60^0$. Ein Molekül. ($\Gamma_h$).

VII. Reguläres System.
   12. Anordnung nach leeren Würfeln; $\mathfrak{a}_0 \perp \mathfrak{b}_0 \perp \mathfrak{c}_0$, $|\mathfrak{a}_0| = |\mathfrak{b}_0| = |\mathfrak{c}_0|$. Ein Molekül. ($\Gamma_c$).
   13. Anordnung nach flächenzentrierten Würfeln; $\mathfrak{a} \perp \mathfrak{b} \perp \mathfrak{c}$, $|\mathfrak{a}| = |\mathfrak{b}| = |\mathfrak{c}|$. Vier Moleküle. Deckschiebungen $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$, $\frac{1}{2}(\mathfrak{b} + \mathfrak{c})$, $\frac{1}{2}(\mathfrak{c} + \mathfrak{a})$, $\frac{1}{2}(\mathfrak{a} + \mathfrak{b})$. ($\Gamma_c''$).
   14. Anordnung nach zentrierten Würfeln; $\mathfrak{a} \perp \mathfrak{b} \perp \mathfrak{c}$, $|\mathfrak{a}| = |\mathfrak{b}| = |\mathfrak{c}|$. Zwei Moleküle, Deckschiebungen $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$, $\frac{1}{2}(\mathfrak{a} + \mathfrak{b} + \mathfrak{c})$. ($\Gamma_c''$).

6. Dreh- und Schraubenachsen.

Wie S. 239 auseinandergesetzt, gehen alle Symmetrieachsen, mit denen die Kristallographie operiert, durch denselben Punkt, das Zentrum der Polkugel; es gibt dort also nur eine Achse jeder Richtung. Umgekehrt treten die Dreh- und Schraubenachsen einer Atomanordnung wegen der vorausgesetzten Gleichwertigkeit der Atome einer Anordnung zu unendlich vielen parallelen auf, die im allgemeinen auch nicht sämtlich gleichartig sind, sich vielmehr in verschiedenartige Gruppen zerlegen. Daher sind die kinematischen Überlegungen und Sätze, mit denen die Strukturtheorie bei der Aufsuchung der möglichen Atomanordnungen operiert, im ganzen von wesentlich anderer Natur, als sie die Kristallographie benutzt. Sie setzen Achsen voraus, die nicht durch einen Punkt gehen, sondern sich in unendliche Scharen regelmäßig verteilter ordnen, und Kombinationen aus Drehungen und Schiebungen. Doch kommen natürlich in den Fällen, wo mehrere Drehungsachsen durch denselben Punkt gehen, auch die in der Kristallographie benutzten spezielleren Sätze zur Geltung. Um eine Vorstellung von der Art jener allgemeineren Sätze zu geben, sei hier ein aus der Kinematik starrer Körper bekanntes Theorem zitiert, das in der Strukturtheorie von ähnlich zentraler Bedeutung ist, wie der Eulersche Satz in der Kristallographie und lautet:

Die Kombination einer Drehung φ um eine in dem beweglichen System feste Achse $\mathfrak{A}$ und einer in beliebiger Richtung gegen $\mathfrak{A}$ liegenden Verschiebung $\mathfrak{w}$ ist äquivalent einer gleich großen und gleichsinnigen Drehung um eine zu $\mathfrak{A}$ parallele Achse $\mathfrak{B}$, gelegen im Scheitel des gleichschenkligen Dreiecks, das $\mathfrak{w}_n$ zur Basis und φ zum Winkel an der Spitze hat, zuzüglich einer Verschiebung $\mathfrak{w}_a$, d. h. also insgesamt einer gewissen Schraubung um $\mathfrak{B}$. Dabei bezeichnen $\mathfrak{w}_n$ und $\mathfrak{w}_a$ die Komponenten von $\mathfrak{w}$ normal und parallel zu $\mathfrak{A}$.

Derartige Überlegungen ergeben u. a. (ohne Zuhilfenahme eines der in der Kristallographie dazu nötigen allgemeinen Prinzipien), daß Achsen anderer Zähligkeiten als 2, 3, 4, 6, ausgeschlossen sind. Weiter folgt, — wie hier im voraus signalisiert werden mag, — daß, wenn nur parallele zweizählige Dreh- oder Schraubenachsen vorhanden sind, diese in vier Arten auftreten, die sich allgemein in die Kanten von den Raum ausfüllenden geraden rhomboidischen Prismen ordnen, derart, daß die vier Kanten jedes Prismas von vier verschiedenen Achsen eingenommen werden. Ist drei die höchste Zähligkeit, dann treten diese dreizähligen Achsen in drei Arten, und zwar in den Kanten den Raum ausfüllender dreieckig gleichseitiger Prismen geordnet auf, derart, daß jedes Prisma alle drei Gattungen Achsen aufweist. Ist vier die höchste Zähligkeit, so erscheinen die vierzähligen Achsen in zwei Arten in den diagonalen Kantenpaaren den Raum ausfüllender quadratischer Prismen, deren Mittellinien zweizählige Achsen sind. Sechszählige Achsen endlich treten nur in einer Gattung auf, die die Kanten von den Raum erfüllenden gleichseitigen dreieckigen Prismen bilden. In den Mittellinien der Prismen liegen dreizählige, in den Flächenmitten zweizählige Achsen. Diese Verhältnisse finden unten ausfuhrliche Erörterung. Weiteres ergibt sich unmittelbar aus dem Deckbewegungscharakter der Drehungen, bzw. Schraubungen.

Bezeichnet $\mathfrak{c}$ die Periode in der Richtung der Achsen, d. h. die Dicke identischer Schichten, in die sich die Atomanordnung durch Ebenen normal zu den Achsen zerlegen läßt, so kann die einer Schraubenachse zugehörige Ganghöhe ebensowohl gleich $\mathfrak{c}$, als gleich einem ganzen Vielfachen von $\mathfrak{c}$ sein.

Ist n die Zähligkeit der Achse, so liegen jedesmal n-Atome auf einem Schraubenumgang. Ist die Ganghöhe $= \mathfrak{c}$, so trägt eine einfache Schraubenwindung diese Atome in der parallel der Achse gemessenen Höhendifferenz $\mathfrak{c}/n$. Ist die Ganghöhe gleich $2\mathfrak{c}$, so müssen $2n$ Atome auf zwei ineinander gewundenen Schraubenlinien einander diametral gegenüberliegen, damit die Periodizität der Anordnung mit $\mathfrak{c}$ entsteht. Ihre Höhendifferenz ist in diesem Falle $2\mathfrak{c}/n$. Im Falle einer Ganghöhe $3\mathfrak{c}$ müssen drei äquidistant ineinander gewundene Schraubenlinien und je drei in derselben zur Achse normalen Ebene liegende Atome auftreten. Die Höhendifferenz benachbarter Tripel ist jetzt $3\mathfrak{c}/n$. Man kann demgemäß nun auch die n-zähligen Schraubenachsen in 1-, 2-, 3..fache sondern.

Was schließlich die Beziehungen der Schraubenachsen zu kristallographischen Symmetrieachsen betrifft, so kann man mit den eben aufgeführten Systemen paralleler Achsen von der höchsten Zähligkeit zwei, drei, vier, sechs kristallographische Symmetrieachsen von eben diesen Zähligkeiten verbunden annehmen. Bei der verglichen mit wahrnehmbaren Größen, außerordentlichen Kleinheit der Periode $\mathfrak{c}$ und dem Zusammenwirken äußerst vieler Atome bei allen beobachtbaren Vorgängen kann man von dem Schraubencharakter der Achsen (wo er vorhanden) für die Beurteilung der Symmetrieverhältnisse absehen; die n ben den Achsen höchster Zähligkeit auftretenden niedrigeren sind aber, da sie durch die Deckbewegung der höchstzähligen Achsen zum Austausch gelangen, stets so verteilt, daß sie zusammengefaßt der angege-

benen Zähligkeit des Systems nicht widerstreiten.

Die verschiedenen Arten paralleler Achsen einer Atomanordnung bezeichnen wir weiterhin mit großen deutschen Buchstaben

$$\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \mathfrak{D},$$

und fügen zur näheren Charakteristik die Zähligkeit n der Achse und die Anzahl p der Bruchteile c/n bei, um die bei der Drehung um $2\pi/n$ die Schiebung oder Hebung längs der Schraubenachse stattfindet.

$$\mathfrak{A}(n, p)$$

bezeichnet sonach eine n-zählige Achse mit einer Schiebung pc/n bei der Drehung $2\pi/n$ und zugleich eine p-fache n-zählige Schraubenachse; denn bei ihr ist die Schiebung, die eine Drehung um 2π begleitet, gleich pc; die Ganghöhe der Schraube ist somit auch pc, und daraus folgt nach obigem, daß p ineinandergewundene Schraubenlinien vorhanden sein müssen.

$$\mathfrak{A}(n, 0)$$

bezeichnet demnach eine n-zählige Drehachse ohne Schraubung.

Vorläufig haben wir Schraubungen nur von einem Sinn vorausgesetzt, z. B. solche, wo mit einer positiven Drehung eine (positive) Hebung verbunden ist. Schraubenachsen von dem Charakter

$$\mathfrak{A}(2m, m)$$

entsprechen Anordnungen, die, wie die Anschauung lehrt, ebensowohl als auf positiv, wie auf negativ gewundenen Schraubenlinien untergebracht werden können. Genau ebenso ist eine Achse von dem Charakter

$$\mathfrak{A}(2m, m+1)$$

und von positivem Sinne einer Achse

$$\mathfrak{A}(2m, m-1)$$

von negativem Sinne äquivalent, oder noch allgemeiner eine Achse

$$\mathfrak{A}(n, p)$$

von positivem Sinne einer Achse

$$\mathfrak{A}(n, n-p)$$

von negativem Sinne.

Man kann demgemäß im Interesse der Anschaulichkeit immer zwei Gattungen Achsen

$$\mathfrak{A}(n, +p) \text{ und } \mathfrak{A}(n, -p) \text{ für } p \leqq \frac{1}{2} n$$

von positivem und negativem Schraubungssinne zusammen betrachten als

$$\mathfrak{A}(n, \pm p).$$

Im Falle

$$\mathfrak{A}(2m, m)$$

sind die beiden Fälle identisch, und es braucht demgemäß hier das zweite Argument nicht mit einem Vorzeichen versehen zu werden.

Eine Atomanordnung, welche mehrere Scharen paralleler Dreh- und Schraubenachsen $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \ldots$ besitzt, muß um jede einzelne von ihnen die ihr entsprechende Deckdrehung oder -schraubung gestatten. Man kann die Atome der Anordnung demgemäß beliebig der einen oder anderen Achsenart zuordnen. Daneben bestehen die, dem System eigenen Deckschiebungen, die natürlich jede Achse $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \ldots$ in eine gleichartige überführen müssen. Um alle durch die Deckbewegungen aus einem Punkt (bzw. Atom) folgenden Punkte zu gewinnen, verfährt man am einfachsten so, daß man jenen Punkt der Deckdrehung oder -schraubung der nächsten Achse höchster Zähligkeit unterwirft und dann mit diesem Gebilde alle zulässigen Deckschiebungen vornimmt. Damit ist dann die gesamte, dem Achsensystem entsprechende Atomanordnung gewonnen

Das Auftreten ausschließlich einander paralleler Achsen $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \ldots$ ist natürlich ein spezieller Fall, der nächst allgemeine ist durch das Hinzutreten von zu jenen Hauptachsen normalen zweizähligen Querachsen gegeben, die speziell mit $\mathfrak{Q}(2, p)$, $\mathfrak{P}(2, p)$ bei $p = 0$ und 1 bezeichnet werden mögen. Die Lage und Art dieser Querachsen ist dadurch beschränkt, daß Lage und Art der Achsen $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}, \ldots$ in nach S. 247 bestimmter Weise festliegt; die Querachsen dürfen also durch ihre Deckbewegungen nicht zu neuen Achsen führen sondern müssen die alten unter sich austauschen und dabei jede einzelne Achse in eine gleichartige bringen. Auf die dabei entstehenden Verhältnisse wird gleichfalls bei der systematischen Aufzählung der verschiedenen Typen ausführlich eingegangen werden.

Unter den Fall der Querachsen läßt sich auch der bei den Typen des regulären Systems auftretende Fall dreier zueinander normalen und einander gleichwertigen zwei- oder vierzähligen Achsensysteme subsummieren.

Auch in diesen komplizierteren Fällen beginnt die Entwicklung der vollständigen Atomanordnung aus einem Ausgangsatom mit Hilfe der Deckbewegungen passend mit der Verwertung der unabhängigen Dreh- und Schraubenachsen und schließt daran die Deckschiebungen.

Wie bei den Typen der Kristallographie „Symmetrieformeln“, kann man für die Atomanordnungen „Strukturformeln“ bilden, welche die unabhängigen Deckoperationen zum Ausdruck bringen und damit die Anleitung geben, aus einem Atom die gesamte „Struktur“ abzuleiten. Schon Sohncke hat derartige Angaben gemacht, wenn er sich auch nicht in allen Fällen streng an die Beschränkung auf die wirklich voneinander unabhängigen Operationen gehalten

hat. Bei der nachstehenden Zusammenstellung aller möglichen Anordnungstypen ist, soweit dieselben nur Deckoperationen erster Art voraussetzen, eine Strukturformel angegeben, welche zunächst die voneinander unabhängigen Dreh- oder Schraubenachsen in den oben eingeführten Symbolen aufzählt und daran die unabhängigen Deckschiebungen schließt, ausgedrückt in den Grundstrecken der Anordnung. Es entspricht dies dem soeben als vorteilhaft geschilderten Verfahren zur Entwicklung der Gesamtstruktur aus einem Punkt oder Atom.

Der Strukturformel sind dann noch Angaben über die von den vorigen abhängigen Dreh- und Schraubenachsen zugefügt. Dies erwies sich einmal deshalb angemessen, weil zur völligen Bestimmung der mit einem Achsensystem vereinbaren Deckoperationen zweiter Art in vielen Fällen ein genauerer Einblick in die Verteilung der Elemente erster Art nötig oder nützlich ist, als ihn die bloße Angabe der unabhängigen Achsen gestattet. Sodann werden nur bei Heranziehung des gesamten Achsensystems diejenigen Veränderungen und Spezialisierungen ganz verständlich, die von Anordnungen mit rhombischer oder tetragonaler Symmetrie zu solchen des regulären Systems führen. Auf Klarstellung dieser Operationen muß aber ein gewisser Wert gelegt werden. Die strukturellen Verhältnisse gerade der Typen des regulären Systems sind sehr kompliziert, derart daß manche Bearbeiter des Gebietes auf deren geometrische Veranschaulichung ganz verzichten. Die Darstellung des Überganges von den in mancher Hinsicht einfacheren Typen rhombischer und quadratischer Symmetrie, der die unabhängigen Elemente der entsprechenden regulären Typen hervortreten und die sekundär hinzukommenden zurücktreten läßt, scheint geeignet, die vorliegenden Schwierigkeiten zu verringern; ihr soll daher trotz des prinzipiellen Verzichtes auf die Ableitung der Typen ein gewisser Raum gewährt werden.

7. Deckoperationen mit Spiegelung.

Dem Symmetriezentrum in der Kristallographie entspricht in der Strukturtheorie der Spiegelpunkt, d. h. ein Punkt, oder genauer eine Schar homologer Punkte, in bezug auf welche die Atomanordnung Inversion zuläßt. Die Lage des Spiegelpunktes ist durch die Forderung beschränkt, daß die auf ihn bezogene Inversion zu den zuvor vorhandenen Achsen keine neuen liefern, auch miteinander unvereinbare nicht zur Deckung bringen darf. Die in jedem Falle möglichen Lagen sind unten a. s. O. angegeben; dabei ist aber zu bemerken, daß für die meisten Anordnungen eine Reihe gleichwertiger Lagen existiert, die nämlich aus den ursprünglichen System durch Inversion gleiche vervollständigte Systeme entstehen lassen. Es sei ferner daran erinnert, daß nicht nur die Atomanordnungen, sondern mit ihnen auch die Atome selbst der Inversion unterliegen, daß also, wenn das Atom nicht von selbst ein Symmetriezentrum besitzt, die Existenz des Spiegelpunktes zwei Gattungen sich spiegelbildlich entsprechender Atome voraussetzt.

Als Symbol für den Spiegelpunkt sei der Buchstabe $\mathfrak{Z}$ gewählt[1]). Sind, wie häufig, mehrere nicht gleichwertige Lagen möglich, so werden dieselben durch die Buchstaben $a, b, c \ldots$ unterschieden.

Spiegelebenen sind solche (in paralleler Stellung durch homologe Punkte gehende) Ebenen, in bezug auf welche eine Spiegelung das Atomsystem mit sich selbst zur Deckung bringt. Sie entsprechen einer parallelen kristallographischen Symmetrieebene. Wie bei dem Spiegelpunkt ist einerseits Lage und Stellung der Spiegelebenen durch die vorhandenen Dreh- und Schraubenachsen beschränkt, andrerseits können mehrere von ihnen einander aquivalent sein. Die Spiegelung muß nicht nur die Atomanordnung, sondern auch die einzelnen Atome miteinander zur Deckung bringen; letztere müssen also entweder Symmetrieebenen besitzen oder in zwei sich spiegelbildlich entsprechenden Modifikationen in angemessener Orientierung auftreten. Gleiches gilt bei den folgenden mit Spiegelung verbundenen Deckoperationen.

Als Symbol für die Spiegelebene sei der Buchstabe $\mathfrak{E}$ gewählt. Sind mehrere einander nicht äquivalente Lagen möglich, so werden dieselben durch die Buchstaben $a, b, c \ldots$ unterschieden.

Gleitspiegelebenen sind solche (in paralleler Stellung durch homologe Punkte gehende) Ebenen, in bezug auf welche das Atomsystem nach einer der Ebene parallelen Verschiebung oder Gleitung $\mathfrak{g}$ zu einer der ursprünglichen spiegelbildlich entsprechenden Lage gelangt. Die Gleitung $\mathfrak{g}$ muß parallel einer möglichen Deckschiebung $\mathfrak{w}$ liegen und die halbe Größe von jener besitzen, weil nur so bei zweimaliger Wiederholung der Gleitspiegelung eine Deckschiebung entsteht. Da die Gleitung gegen alle wahrnehmbaren Größen außerordentlich klein ist, und bei jedem beobachtbaren Vorgang sehr viele Atome zusammenwirken, so kann die Gleitung für die Beurteilung der kristallographischen Symmetrieverhältnisse nicht in Betracht kommen,

[1]) Die Symbole sind so gewählt, daß sie den in den Symmetrieformeln von § 4 benutzten nach Möglichkeit entsprechen.

und es darf die Gleitspiegelebene als Voraussetzung einer parallelen kristallographischen Symmetrieebene gelten.

Als Symbol für die Gleitspiegelebene sei der Buchstabe $\mathfrak{G}$ gewählt; sind mehrere einander nicht gleichwertige Lagen möglich, so werden sie durch die Buchstaben $a, b, c, \ldots$ unterschieden. Eine als Argument in Klammern beigefügte Vektorgröße gibt ev. die Deckschiebung an; deren Hälfte die der Ebene zugehörige Gleitung darstellt;

$$\mathfrak{G}_a(c)$$

stellt somit die Gleitspiegelebene in der Lage a mit dem Gleitbetrag $\frac{1}{2}c$ dar.

Von Spiegeldrehachsen kommen, wie in der Kristallographie, nur solche von der Zähligkeit vier als selbständige Symmetrieelemente in Betracht; sie verlangen Deckung durch eine Drehung um $\pm 90^0$ mit daran geschlossener Spiegelung in einer zur Achse normalen Ebene. Die zweimalige Ausführung dieser Operation gibt eine Drehung um 180^0 ohne Spiegelung; die Spiegelachse ist also gleichzeitig eine zweizählige Drehachse. Die Wahl der Achse und Ebene ist in ähnlicher Weise beschränkt, wie das bei den übrigen Elementen dieses Abschnittes auseinandergesetzt ist. Die Spiegelachse kann demgemäß nur in eine schon vorhandene Achse gelegt werden, deren Charakter mit dem ihrigen verträglich ist. Für dergleichen kommt aber nach obigem nur eine zweizählige Drehachse in Frage, und zwar nur eine solche eines Systems von lauter zweizähligen Achsen in quadratischer Anordnung. Denn einmal müssen die übrigen Achsen durch Drehungen um Vielfache von 90^0 um die Spiegelachse ineinander übergeführt werden; wodurch die nach S. 242 mit zweizähligen Achsen vereinbaren drei- und sechszähligen ausgeschlossen sind. Sodann dürfen die übrigen Achsen nicht vierzählige sein, weil an ihnen eine Drehspiegelung ebenso wirkt, wie eine einfache Spiegelung, also keine selbständige Deckoperation darstellt. Andere, als die genannten Kombinationen mit zweizähligen Achsen, kommen aber nach S. 242 nicht vor.

Als Symbol für die Drehspiegelachse einer Atomanordnung sei der Buchstabe $\mathfrak{S}$ gewählt.

Zum Abschluß dieser Zusammenstellung mag noch eine allgemeine Bemerkung gemacht werden. Systeme paralleler Schraubenachsen von dem Typ $\mathfrak{A}$ $(n, \pm m)$ mit oder ohne Querachsen geben für $n > 2m$ im allgemeinen zwei enantiomorphe, also nicht deckbare Anordnungen. Die Einführung einer Deckoperation zweiter Art hebt den Unterschied von $\pm m$ auf und führt auf eine einzige neue Kombination, die, soweit zulässig, auch von einer nicht enantiomorphen Kombination aus zu gewinnen ist. Ähnliches gilt für die entsprechenden Anordnungen des regulären Systems. Darum werden in der folgenden Zusammenstellung enantiomorphe Typen niemals mit Symmetrieelementen zweiter Art ($\mathfrak{Z}, \mathfrak{E}, \mathfrak{G}, \mathfrak{S}$) kombiniert werden.

8. Prinzip der Anordnung für die 230 Typen.

Die Anordnung der nachstehenden Zusammenstellung knüpft, wie schon oben bemerkt, an die 65 Typen von Punktgittern an, die nur Deckoperationen erster Art (Drehungen und Schiebungen) zulassen, da, von diesen ausgehend, es relativ einfach ist, durch Einfügung von Symmetriezentrum $\mathfrak{Z}$, Spiegelebene $\mathfrak{E}$, Gleitspiegelebene $\mathfrak{G}$ und Spiegelachse $\mathfrak{S}$ die übrigen 165 Typen zu gewinnen. Die Reihenfolge und die Bezeichnung der 65 Grundtypen ist im Anschluß an Sohncke gewählt. Sind die von Sohncke gewählten Namen auch auf den ersten Blick etwas schwülstig, so geben sie doch immerhin eine Andeutung von dem Charakter der einzelnen Typen und erweisen sich deshalb als u. U. nützlich. Daneben ist es auch ein Akt der Pietät, sie nicht ganz fallen zu lassen. Der Sohnckeschen Ordnungszahl Z ist der Buchstabe α bzw. β, γ und δ zugefügt für diejenigen Typen, die durch Einführung von $\mathfrak{Z}$ bzw. $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{G}$ und $\mathfrak{S}$ aus dem Grundtyp entstehen; ist diese Einführung auf mehrere Weisen möglich, so sind die bez. Fälle noch durch $a, b, c, \ldots$ unterschieden. Die Komplikation der Symbolik (z. B. Nr. 35 βc) ist ersichtlich durch die Verhältnisse bedingt.

Der Vorteil dieser Anordnung liegt einmal darin, daß der geometrische Zusammenhang der verschiedenen Typen durch sie klargestellt wird, und ferner auch darin, daß alles, was einer größeren Zahl von Typen gemeinsam ist, nur ein Mal ausgesprochen zu werden braucht, für sie auch eine Figur statt mehrerer ausreicht. Der Nachteil, daß auf diese Weise die Typen nicht sogleich ausnahmslos nach den Symmetriearten der Kristallographie geordnet werden, erschien demgegenüber nicht entscheidend. Die Einordnung aller 230 Typen in die 32 kristallographischen Gruppen wird durch eine spätere kleine Tabelle geliefert; im übrigen ist zu einer vorläufigen Orientierung bereits in der ersten Tabelle für jeden der Fälle $Z, Z\alpha, Z\beta, Z\gamma, Z\delta$ die entsprechende kristallographische Symmetrie angegeben.

Der Zusammenhang mit der Schönfliesschen Bezeichnung ist dadurch hergestellt, daß jedem Typ das diesbezügliche Symbol mit dem Zusatz Sch. beigefügt ist.

Im übrigen findet sich bei jedem Sohnckeschen Typ unter „Formel" das, was S. 244 als „Strukturformel" definiert worden ist, nämlich eine Zusammenstellung von unabhängigen Deckoperationen, die genügen, um aus einem angenommenen Ausgangsatom die gesamte Anordnung abzuleiten. Ich lege auf diese Formeln ebenso, wie auf die in § 4 mitgeteilten kristallographischen Symmetrieformeln, einen gewissen Wert, weil ich glaube daß sie prinzipiell und praktisch wichtig sind. Unter „abhängige Achsen" sind dann aus den S. 244 auseinandergesetzten Gründen Drehungs- und Schraubenachsen aufgeführt, die aus der Strukturformel folgen.

Um nicht durch Wiederholungen zu ermüden, sind den 165 Typen die durch Deckoperationen zweiter Art aus den Sohnckeschen entstehen, nicht jedesmal die vollständigen Strukturformeln beigesetzt. Dieselben entstehen aus denjenigen des betreffenden Sohnckeschen Typs einfach durch Zufügung des die Deckoperation zweiter Art charakterisierenden Symbols: $\mathfrak{Z}_a$, $\mathfrak{Z}_b$, ... $\mathfrak{E}_a$, $\mathfrak{E}_b$, ..., $\mathfrak{G}_a$, $\mathfrak{G}_b$ .. S. 244/5.

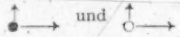
Die Voranstellung und Auszeichnung der 65 Sohnckeschen Typen ist auch deshalb gewählt worden, weil (allem Anschein nach) sie ein ganz überwiegendes Vorkommen besitzen gegenüber den durch Schönflies-Fedorow ihnen zugefügten 165 Typen, die nur bei Atomen, die in sich Spiegelung gestatten oder aber in zwei sich spiegelbildlich entsprechenden Modifikationen auftreten, möglich sind. Dies dürfte aus den bisherigen Resultaten der Analyse mit Röntgenstrahlen trotz deren noch geringer Zahl ziemlich überzeugend zu schließen sein. In der Tat ist im allgemeinen die Anzahl der in einem Elementarbereich nachgewiesenen Atome erheblich kleiner, als sie sein müßte, wenn wirklich alle durch die erweiterte Theorie für die kristallographische Symmetrie charakteristischen Deckoperationen zur Geltung kämen. So hat u. a. die Beobachtung für Kupfer, Silber, Gold einfach Anordnungen nach flächenzentrierten Würfeln nachgewiesen, die jedem Würfel nur vier Atome zuteilen. Die bei diesen Substanzen erwiesene reguläre Holoedrie verlangt aber zum Aufbau aus Atomen beliebiger Symmetrie für jeden Elementarbereich die Anzahl von 48 Atomen. In der Tat fügen sich diese Substanzen vollständig der Bravaisschen Theorie ein; die Atome stehen an Stelle der Bravaisschen Moleküle, und es ist ihnen deshalb nun auch die spezielle Symmetrie der regulär holoedrischen Gruppe beizulegen. Aber auch in Fällen, wo die Bravaisschen Vorstellungen nicht mehr anwendbar sind, wie z. B. bei Diamant und Graphit, bleibt die Zahl der im Elementarbereich nachgewiesenen Atome beträchtlich unter der nach der kristallographischen Symmetrie erforderlichen, und es erweist sich in Übereinstimmung damit die Struktur als die eines Sohnckeschen Typs bei spezieller Lage und Symmetrie der konstituierenden Atome. Wir werden am Schluß dieser Darstellung auf diese und einige andere Fälle näher eingehen.

9. Über die figürliche Darstellung der Typen.

Was die — sehr schwierige — figürliche Darstellung der einzelnen Typen von Punktsystemen angeht, so hat Sohncke (außer durch einige Schemata für die Lage der ihnen entsprechenden Dreh- und Schraubenachsen) die Punktsysteme durch die Darstellung ihrer Projektion auf eine oder mehrere Ebenen zu veranschaulichen gesucht. Die einzelnen Bausteine sind dabei durch kleine Kreisflächen wiedergegeben und der Eindruck verschiedenen Abstandes von der Projektionsebene durch verschieden dichte Schraffierung bewirkt. Hiermit ist unzweifelhaft eine ziemlich weitgehende Veranschaulichung erreicht. Zu beanstanden ist die verwendete Kreisform, die die Vorstellung kugeliger Symmetrie der Bausteine nahelegt, — eine Vorstellung, die zu einem Mißverständnis der ganzen Theorie zu führen geeignet ist; denn die Symmetrie der Bausteine soll ja gerade, wenigstens zunächst, vollständig beliebig bleiben. Als ein gewisser Mangel erscheint weiter, daß einerseits die Systeme der Dreh- und Schraubenachsen nicht direkt angedeutet sind, und daß andrerseits über die Höhenlage der einzelnen Atome durch die Schraffierung nur Qualitatives ausgesagt wird.

Ich habe in meinen Vorträgen (zunächst für die Typen mit Hauptachsen) eine Darstellung bevorzugt, welche das Netz der Schnittpunkte der parallelen Achsen mit einer zu ihnen normalen Grundfläche als Ausgang benutzt. Ist die höchste vorkommende Zähligkeit gleich n, so werden dabei über der Grundfläche $n - 1$ ihr parallele Ebenen in Abständen c/n liegend gedacht und nun die in den verschiedenen Ebenen liegenden Atome durch Punkte mit den Ziffern $0, 1, 2, \ldots n-1$ angedeutet.

Ist eine Querachse $\mathfrak{L}(2, 0)$ oder $\mathfrak{L}(2, 1)$ vorhanden, und liegt sie etwa in der Höhe h über der Grundfläche, so ordnet sie den n oben erwähnten Punkten in Höhen $0, 1 \cdot c/n, 2 \cdot c/n, \ldots$ sechs weitere Punkte in um $2h$ größeren Höhen zu, die ich mit $1', 2', \ldots$ bezeichne. Soll die Dissymmetrie der Atome dabei zum Ausdruck kommen, so werden die Atome durch die Figuren



und

dargestellt. Durch verschieden lange Pfeile sind dabei zwei ungleichwertige einseitige Achsen wiedergegeben; die schwarzen Kreise deuten an, daß eine dritte ungleichwertige Achse nach oben, die weißen, daß sie nach unten gerichtet ist. Auf diese Weise kann man alles Wesentliche der Atomanordnung einfach zur Anschauung bringen. Einige Beispiele sind der folgenden systematischen Zusammenstellung beigefügt.

Zu diesen geometrischen Darstellungen ist nun aber zu bemerken, daß sie sich nur auf die an Einfachheit ausgezeichneten Sohnckeschen Typen beziehen und schon bei Anwendung auf die durch Deckoperationen zweiter Art daraus ergänzten komplizierteren auf gesteigerte Schwierigkeiten stoßen. Auch mag darauf hingewiesen werden, daß jede figürliche Wiedergabe des Punktsystems selber die Vorstellung bereits in eine spezielle Richtung drängt, insofern bei verschiedener Lage des Ausgangspunktes oder -atomes dasselbe System von Deckoperationen zu verschieden aussehenden Punktsystemen führt; unter diesen können durch Zusammenfallen einer Reihe von Punkten spezielle Systeme von sehr vereinfachtem Aufbau sein, die sich aus dem komplizierten allgemeinen Bild nicht immer unmittelbar durch Beschauung gewinnen lassen.

Aus diesen Gründen erscheint das in verschiedener Weise von Sohncke, Schönflies und Hilton[1]) benutzte Verfahren, nicht die Punktsysteme selber, sondern nur ihre Symmetrieelemente in Figuren wiederzugeben, sehr beachtenswert. Wird es doch auch in der Kristallographie unter wesentlich einfacheren Verhältnissen gern benutzt. Auf Grund der unabhängigen charakteristischen Symmetrieelemente läßt sich ja von einem beliebig gelegten und orientierten Atom aus dann durch die Ausführung der Deckoperationen jederzeit das ganze System ableiten. Indessen ist es gemäß dem S. 244 Erörterten vorteilhaft, sich bez. der Dreh- und Schraubenachsen nicht auf die Darstellung der voneinander unabhängigen zu beschränken, sondern weiter, ev. bis zur Vollständigkeit zu gehen, weil gelegentlich erst dadurch ein Bild entsteht, in das sich die Symmetrieelemente zweiter Art anschaulich einpassen lassen.

Es sind demgemäß in den nachfolgenden Typenklassen mit zwei- bis sechszähligen Hauptachsen zuerst stets die Systeme der Schnittpunkte der parallelen (vertikalen) Achsensysteme mit der (horizontalen) Grundfläche und für einfachste Typen mit und ohne Querachsen die Atomsysteme selbst nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellt. Im übrigen werden für die Typen mit Querachsen nur perspektivische Zeichnungen der ihnen eignen Systeme der Dreh- und Schraubenachsen innerhalb eines charakteristischen Prismas mitgeteilt. Dabei sind, nach dem Vorgang von Schönflies, Drehachsen durch ausgezogene, Schraubenachsen durch gestrichelte Linien wiedergegeben auf der zugewandten Seite in stärkerer, auf der abgewandten in schwächerer Ausführung[1]). Bloße zur Erzielung plastischer Wirkung dienende Konstruktionslinien sind gepunktet. Eine mit O bezeichnete Ecke des Prismas dient als eine Art von Koordinatenanfang, auf den z. B. die Deckschiebungen bezogen werden können.

Was die Einpassung der Symmetrieelemente zweiter Art in die so gewonnenen Schemata angeht, so mußte auf die Einzeichnung der Spiegel- und Gleitspiegelebenen verzichtet werden, um die Figuren nicht zu überladen. Dagegen konnten Repräsentanten der verschiedenen Arten von Spiegelpunkten mit den ihnen entsprechenden Symbolen $a, b, c, \ldots$ eingetragen werden.

1) H. Hilton, Mathematical Cristallography. Oxford 1903.

1) Die Figuren, welche sich auf Typen beziehen, für welche auch Schönflies die Achsensysteme dargestellt hat, weichen nichtsdestoweniger von den Schönfliesschen zum Teil ab, weil Stellungen und Begrenzungen der von den Figuren umfaßten Parallelepipede aus allgemeinen Gesichtspunkten, die z. T. mit der gewählten Voranstellung der Sohnckeschen Typen zusammenhängen, hier abweichend gewählt sind.

(Fortsetzung folgt.)

BESPRECHUNGEN.

W. Trendelenburg, Stereoskopische Raummessung an Röntgenaufnahmen. 8°. VIII u. 136 S. mit 39 Abbildungen. Berlin, J. Springer. 1917. Geh. M. 6.80.

Zur Bestimmung der Lage von Fremdkörpern im menschlichen Körper mittels der Röntgenstrahlen gibt es eine ganze Reihe von Verfahren, unter denen die stereoskopischen insofern einen besonderen Platz einnehmen, als sie dem Arzt eine unmittelbare Raumanschauung zu geben vermögen. Diese Verfahren haben in den Kreisen der Röntgenärzte noch nicht weitere Verbreitung gefunden, weil bei ihnen die geometrischen und physikalischen Grundlagen komplizierter sind als bei der Technik mit zwei Aufnahmen in gekreuzten Richtungen oder ähnlichen Verfahren. Um den Röntgenarzt dieser

Mühen zu entheben, hat Verf. mit Unterstützung der Firma Leitz in Wetzlar eine Apparatur durchkonstruiert, welche dem Arzt möglichst viel Arbeit abnimmt und ihm ein technisches Mittel in die Hand gibt, mit dem ohne viel Nachdenken die Aufnahme und Ausmessung der Stereogramme vor sich gehen kann. Bei der Aufnahme werden zwei photographische Platten hergestellt, die sich durch seitliche Verschiebung des das Bild erzeugenden Antikathodenbrennpunktes um den Augenabstand voneinander unterscheiden. Bei der Betrachtung werden die Augen an Stelle der Antikathodenbrennpunkte gesetzt und ein Wheatstone-Brewstersches Zweispiegelstereoskop benutzt. Man sieht in ihm den Körper in natürlicher Größe als Raumbild. Indem man dorthin, wo der Körper zu schweben scheint, als Marken zwei Zirkelspitzen bringt, kann man jede beliebige Entfernung innerhalb des Raumbildes abgreifen oder mit besonderen Hilfsmitteln zahlenmäßig bestimmen.

Das Buch gibt eine in erster Linie für den Arzt bestimmte eingehende und elementare Darstellung des Wesens der Stereoskopie und der besonderen Bedeutung des Röntgenverfahrens und kann in diesem ersten Teile als eine recht brauchbare Einleitung in die Stereoskopie im allgemeinen betrachtet werden. Im zweiten Teil wird daran anschließend die Methode des Verfassers und die von ihm angegebene Apparatur ausführlich besprochen. Ein Zahlenbeispiel mit den Messungsergebnissen bei einer Schädeluntersuchung und ein ausführliches Literaturverzeichnis bilden den Schluß.

P. Ludewig.

W. A. Roth, Physikalisch-chemische Übungen. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. 8°. VIII u. 247 S. mit 72 Abbildungen im Text. Leipzig, Leopold Voß. 1916. Geb. M. 8.50.

Das Buch ist unmittelbar aus der Laboratoriums-Tätigkeit hervorgegangen. Die mitgeteilten Aufgaben entsprechen im wesentlichen dem bewährten Unterrichtsgange, der in Nernsts Institut zur Einführung in die physikalische Chemie befolgt wird. Behandelt werden Dichtebestimmungen, Molekulargewichtsbestimmungen in Lösungen, thermochemische Messungen, Bestimmung optischer Konstanten, chemische Statik und Kinetik und die wichtigsten elektrochemischen Messungen. Die einführenden Bemerkungen, die Beschreibung der Apparate und des Ganges der Versuche, endlich die durchgeführten Rechenbeispiele ermöglichen die Ausführung der meisten Aufgaben ohne die Mithilfe des Assistenten. Merkwürdig unvollkommen sind einzelne Figuren; die Büretten S. 15 z. B. sind stark verzeichnet und der Dampfdichte-Apparat nach Victor Meyer S. 24 ist fast nicht zu erkennen. Seite 160 Zeile 9 v. u. sind x und y vertauscht.

Das pädagogisch vortreffliche Buch, das sich bereits bewährt hat, wird sich ohne Zweifel auch in der neuen, umfangreicheren Auflage nützlich erweisen. Für eine weitere Auflage dürfte es aber doch wohl angezeigt sein, wenigstens einige Übungsaufgaben aus dem Gebiete der Photochemie einzufügen.

A. Coehn.

Tagesereignisse.

Die **Physikalisch-Technische Reichsanstalt** wird ihre Prüfungsgebühren entsprechend den gestiegenen Selbstkosten erhöhen. Die neue Gebührenordnung tritt am 1. Juli d. J. in Kraft, sie ist in einzelnen Heften enthalten:

Heft I: Präzisionsmechanik, Optik, Radioaktivität, Chemie;
„ II El: Elektrizität,
Heft II Mg: Magnetismus,
„ III: Wärme und Druck,

die auf Wunsch kostenlos Interessenten zugeschickt werden.

Charlottenburg, den 22. April 1918.

Der Präsident
der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt
gez. Warburg.

Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1918.

Universität Würzburg

Wien: Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 5; Praktische Übungen im physikalischen Institut, 4 bzw. 8, für Mediziner und Pharmazeuten, 4; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. —

N. N.: Experimentalchemie II: Organische Chemie 5; Analytisch-chemisches Praktikum (mit Emmert), tägl. außer Sonnabend; Chemisches Praktikum für Mediziner und Zahnärzte (mit Emmert und Supan), 6; Praktikum für präparative Arbeiten, tägl.; Anleitung zu selbständigen Untersuchungen (mit Emmert), tägl.; Kolloquium (mit Emmert), 14tägig, $1^1/_2$ g. — **Heidusohka**: Chemische Technologie I, 4; Die Grundlagen der Warenkunde des Welthandels, 2; Pharmazeutische Präparatenkunde II. Organische Präparate u. d Wertbestimmung von Drogen, 3; Nahrungsmittelchemie I, mit Exkursionen, 2; Gerichtliche Chemie II, 2; Chemisches Praktikum: Praktische Übungen, einschließlich technisch-chemischer, gerichtlich-chemischer und nahrungsmittel-chemischer Arbeiten, tägl.; Pharmazeutisch-chemisches Praktikum: Praktische Übungen einschließlich der Übungen in den für den Apotheker wichtigen Sterilisationsverfahren, tägl. — **Pauly**: Tagesfragen der praktischen organischen Chemie, 1; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Emmert**: Maßanalyse (Experimentalvorlesung unter Berücksichtigung der durch das deutsche Arzneibuch vorgeschriebenen Methoden), 1. —

Rost: Integralrechnung, 4, Übungen, 1 g; Analytische Mechanik der Systeme starrer Körper, 4, Übungen, 1 g. — **v. Weber**: Analytische Geometrie der Ebene, 4. Ebene Kurven, 4; Seminar: Übungen zur Funktionentheorie, 2 g. — **Hilb**: Einleitung in die synthetische Geometrie mit Übungen, 3. —

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Gestorben: Der a. o. Professor für physikalische Chemie an der Universität Jena Dr. Robert Marc (im Kriege gefallen).

Gesuche.

Promovierter Physiker

mit mehrjährigen praktischen Erfahrungen in technischer Physik, besonders Hochspannungstechnik und elektrischen Schwingungen, **sucht Stelle** an einem Hochschulinstitut oder an einem großen industriellen Laboratorium. Angebote unter **S. H. 519** an den Verlag S. Hirzel Leipzig, Königstraße 2.

Für die Schriftleitung verantwortlich Geh. Regierungsrat Prof. Dr. H. Th. Simon in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Inhaltsverzeichnis:

(B. = Besprechungen.)

	Seite
Bauer, H., Physik der Röntgenologie. (B.)	272
Dynamische Meteorologie, v. F. M. Exner. (B.)	272
Exner, F. M., Dynamische Meteorologie. (B.)	272
Gauß, C. Fr., Werke. Bd. X. Abt. I. (B.)	271
Glocker, R., Über die Berechnung der sekundären Röntgenstrahlung einer Platte	249
Iridium: Photographische Aufnahme des *Pt.*- und —-*K.*-Spektrums, v. J. E. Lilienfeld u. H. Seemann	269
Lilienfeld, J. E., Untersuchungen über das kontinuierliche Röntgenspektrum	263
— u. **H. Seemann**, Photographische Aufnahme des *Pt.*- und *Ir.-K.*-Spektrums	269
Meitner, L., Die Lebensdauer von Radiothor, Mesothor und Thorium	257
Mesothor: Die Lebensdauer von Radiothor, — und Thorium, v. L. Meitner	257
Meteorologie: Dynamische —, v. F. M. Exner. (B.)	272
Platin: Photographische Aufnahme des —- und *Ir.-K.*-Spektrums, v. J. E. Lilienfeld u. H. Seemann	269
Platte: Über die Berechnung der sekundären Röntgenstrahlung einer —, v. R. Glocker	249
Radiothor: Die Lebensdauer von —, Mesothor und Thorium, v. L. Meitner	257
Röntgenologie: Physik der —, v. H. Bauer. (B.)	272
Röntgenspektrum: Untersuchungen über das kontinuierliche —, v. J. E. Lilienfeld	263
Röntgenstrahlung: Über die Berechnung der sekundären — einer Platte, v. R. Glocker	249
Seemann, H. u. J. E. **Lilienfeld**, Photographische Aufnahme des *Pt.*- und *Ir.-K.*-Spektrums	269
Sekundäre Röntgenstrahlung: Über die Berechnung der — einer Platte, v. R. Glocker	249
Spektrum: Untersuchungen über das kontinuierliche Röntgen-—, v. J. E. Lilienfeld	263
— Photographische Aufnahme des *Pt.*- und *Ir.-K.*-—, v. J. E. Lilienfeld u. H. Seemann	269
Thorium: Die Lebensdauer von Radiothor, Mesothor und —, v. L. Meitner	257

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

Der Lichtbogen als Wechselstromerzeuger

Mit besonderer Berücksichtigung des Bogens zwischen Metallelektroden

von

Prof. Dr. K. Willy Wagner

Privatdozent an der Technischen Hochschule Berlin.

Mit 44 Textfiguren. Preis geheftet M. 3.60 exkl. 30 % Teuerungszuschlag.

Allgemeine Ergebnisse und Probleme der Naturwissenschaft.

Eine Einführung in die moderne Naturphilosophie von **Dr. Bernhard Bavink.** Mit 19 Figuren und 2 Tafeln. **Preis geh. 6 M., geb. M. 9.**— exkl. Teuerungszuschlag.

Neuste Konstruktion!

Projektionsapp. D.R.P. 260314.

Franz Schmidt & Haensch

Berlin S. 42, Prinzessinnenstraße 16

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

Neue optische Spezialinstrumente eigener Konstruktion, Polarisations-, Spektral-, Projektionsapparate, Episkope u. a.

Preislisten kostenlos.